

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

**Contribution à l'étude de la structure cristalline
du formiate de strontium dihydraté
à l'aide de la spectrométrie infrarouge**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physique

par

Raymond VIERNE

Maître-Assistant

Licencié ès sciences physiques et mathématiques

JURY : M^{lle} A. M. VERGNOUX, professeur
M. J. LECOMTE, membre de l'Institut
M. J. FALGUEIRETTES, professeur
M. C. DELOUPY, professeur

Président

Asseseurs

SEPTEMBRE 1968

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Contribution à l'étude de la structure cristalline

de l'acide de structure cristalline

à l'aide de la spectroscopie infrarouge

THÈSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Raymond VIEHNE

Université de Montpellier

Faculté des Sciences

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

Contribution à l'étude de la structure cristalline du formiate de strontium dihydraté à l'aide de la spectrométrie infrarouge

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physique

par

Raymond VIERNE

Maître-Assistant

Licencié ès sciences physiques et mathématiques

JURY : M^{lle} A. M. VERGNOUX, professeur
M. J. LECOMTE, membre de l'Institut
M. J. FALGUEIRETTES, professeur
M. C. DELOUPY, professeur

Président

Assesseurs

SEPTEMBRE 1968

LISTE DES PROFESSEURS

<u>Doyen :</u>	A. CASADEVALL
<u>Premier Assesseur :</u>	Ch. SAUVAGE
<u>Deuxième Assesseur :</u>	P. DUMONTET
<u>Directeur du Collège Scientifique Universitaire de PERPIGNAN :</u>	J. RABINOVITCH
<u>Directeur de l' I . P . E . S :</u>	M. MAURIN
<u>Chef des Services Administratifs :</u>	E. SIAU
<u>Doyen honoraire :</u>	P. MATHIAS
<u>Professeurs honoraires :</u>	

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUCHET

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON		Chimie Organique
M. L. EMBERGER		Botanique
M. J.P. ROIG		Physique
M. P. CHATELAIN		Minéralogie et Cristallographie
Mle O. TUZET		Zoologie
Mle G. CAUQUIL		Chimie Organique
M. G. COUCHET		Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN		Chimie - Physique
Mle A.M. VERGNOUX		Physique
M. J. AVIAS		Géologie
M. P. VIELES		Chimie
M. J. RABINOVITCH		Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE		Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU		Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES		Mathématiques Pures
M. J. MOTTE		Biologie Végétale
M. R. JOUTY		Physique
M. P. DUMONTET		Physique
M. R. LEGENDRE		Zoologie
M. I. ASSENMACHER		Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL		Chimie Organique
M. B. PISTOULET		Physique
M. Ch. ROUMIEU		Analyse Supérieure
M. J. ROBIN		Physique
M. A. POTIER		Laboratoire des Acides Minéraux
M. R. LAFONT		Physique

M.	R.	JACQUIERS		Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES		Minéralogie
M.	J.	REGNIER		Chimie
Mme	J.	CHARLES		Mathématiques
M.	P.	CAILLON		Physique
M.	J.	ROUZAUD		Chimie
M.	Ch.	SAUVAGE		Botanique
M.	H.	CHRISTOL		Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G.	VERNET		Biologie Animale
M.	L.	CECCHI		Physique
M.	H.	ANDRILLAT		Astronomie
M.	M.	SAVELLI		Physique
M.	M.	MATTAUER		Géologie
M.	L.	EUZET		Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C.	DELOUPY		Physique
M.	L.	GRAMBAST		Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme M.L.	de	POUCQUES		Botanique (C.S.U. P.)
M.	P.	MURAOUR		Géophysique Appliquée
M.	G.	TOURNE		Chimie
M.	J.	REMY		Géologie
M.	P.	DEMANGEON		Géologie
M.	A.	BONNET		Botanique
Mme	S.	ROBIN		Physique
Mme Ch.		DUBOUL-RAZAVET		Géologie (C.S.U. P.)
M.	E.	GROUBERT		Physique
Mme	H.	GUASTALLA		Biologie Physico-Chimique
M.	G.	LAMATY		Chimie
M.	F.	PROUST		Géologie
Mle	A.	BAILLETTE		Mathématiques (C.S.U. P.)

Professeurs Associés :

M.	E.	AKUTOWICZ		Mathématiques
M.	A.	MICALI		Mathématiques
M.	C.	VAGO		Biologie Animale
M.	K.	KOHLER		Biochimie

Maîtres de Conférences :

M.	R.	GAUFRES		Chimie
M.	A.	BASSOMPIERRE		Physique
M.	R.	MARTY		Psycho-Physiologie
M.	M.	MAURIN		Chimie
M.	J.J.	SOULIER		Chimie (C.S.U. P.)
M.	J.	PARIS		Zoologie
M.	P.	MOLINO		Mathématiques
M.	N.	ROBY		Mathématiques
Mme	N.	PARIS-PIREYRE		Physiologie Végétale
M.	G.	BOUGNOT		Physique
M.	Y.	GUITTON		Physiologie Végétale (C.S.U. P.)

M.	F.	BOMBRE		Physique (C.S.U. P.)
M.	C.	PUISSEGUR		Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P.	VIALLET		Chimie (C.S.U. P.)
M.	L.	THALER		Géologie
M.	J.	LEGRAND		Physiologie Animale
M.	M.	NOUZEYRE		Physique
M.	P.	SEBASTIEN		Mathématiques

Chargés d'Enseignement :

M.	M.	LEFRANC		Mathématiques
M.	A.	STURER		Mathématiques
M.	Ch.	CASTAING		Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	C.	BENZAKEN		Mathématiques
Mle	Ch.	BARBANCE		Mathématiques (C.S.U. P.)

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Moléculaire et Cristalline où Mademoiselle le Professeur VERGNOUX a bien voulu m'accueillir comme stagiaire de recherches du C.N.R.S. en 1956. Grâce à ses conseils et à la confiance qu'elle m'a accordée j'ai pu m'initier à la spectrométrie infrarouge, aborder les problèmes de physique cristalline et mener à bien ce travail. Qu'elle me permette de lui témoigner ma très respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur LECOMTE, Membre de l'Institut, pour la sollicitude qu'il a manifestée à mon égard en parrainant mes premières activités de recherche et en se trouvant à nouveau parmi mes juges.

Je remercie Messieurs les Professeurs FALGUEIRETTES et DELOUPY de s'être intéressés à mes travaux et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

I N T R O D U C T I O N

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'établir un modèle de structure cristalline du formiate de strontium dihydraté à l'aide de mesures de spectres infrarouges.

D'abord nous entreprendrons une étude complète des vibrations du cristal depuis le proche infrarouge jusqu'à 40 microns.

Pour cela nous utiliserons les techniques habituelles de la spectrométrie infrarouge, spectres de transmission de poudres, spectres de transmission et spectres de réflexion en lumière polarisée de lames monocristallines à température ordinaire ou à très basse température. Nous étudierons aussi, partiellement, les spectres de différents composés deutérés de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi que les spectres d'autres formiates.

Dans les régions des vibrations fondamentales des ions formiates l'étude en lumière polarisée sera limitée aux spectres de réflexion car l'absorption du cristal y est beaucoup trop forte. L'interprétation de ces spectres de réflexion nous conduira à l'étude des formules de dispersion et à la compa-

raison de celles de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ. Nous établirons ensuite une méthode itérative de calcul des différents paramètres caractéristiques des oscillateurs dans le cristal et nous appliquerons cette méthode pour déterminer les fréquences propres, les forces et les amortissements des vibrations observées.

Enfin dans une troisième partie nous essayerons d'élaborer un modèle de structure du cristal de formiate de strontium dihydraté à partir

- de la position des strontiums connue par les rayons X
- de l'orientation des ions formiates déduite des forces d'oscillateurs
- de l'existence de liaisons par les hydrogènes des molécules d'eau.

C H A P I T R E I

===

E T U D E

D E S S P E C T R E S I N F R A R O U G E S

D U F O R M I A T E D E S T R O N T I U M D I H Y D R A T E

===

1 - I N T R O D U C T I O N

L'étude du spectre infrarouge du cristal de formiate de strontium dihydraté est facilitée par l'étude simultanée de corps de compositions voisines. La comparaison des spectres de différents formiates apporte en effet des renseignements sur les vibrations de l'ion HCOO^- alors que les analogies avec les spectres d'autres cristaux hydratés ou les modifications des spectres dues à une déshydratation ou une deutération permettent de reconnaître les vibrations des molécules d'eau.

Nous ferons une étude préliminaire sur les spectres de poudres de divers formiates et ensuite une étude approfondie des spectres de monocristaux.

Le formiate de strontium dihydraté, de même que les formiates de baryum, de calcium, et de lithium monohydraté (que nous n'avons jusqu'à maintenant que partiellement étudiés) cristallise dans le système orthorhombique. Pour de tels corps l'étude en lumière polarisée est absolument impérative. Cette étude ne peut être réalisée que sur des lames taillées suivant les directions principales du cristal.

Nous avons donc commencé par essayer d'obtenir des monocristaux assez développés pour nous fournir des lames nécessaires à l'étude spectroscopique.

2 - PREPARATION DES CRISTAUX ETUDIES ET PROPRIETES CRISTAL- LOGRAPHIQUES -

2 - 1 - Formiate de Strontium dihydraté - $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nous avons préparé du formiate de strontium par neutralisation en solution aqueuse d'acide formique et de strontiane et nous l'avons purifié par cristallisations successives (1).

La variation de solubilité du formiate de strontium dihydraté (Fig. 1) nous a permis d'obtenir par refroidissement lent d'une solution saturée,

- de beaux germes monocristallins de quelques millimètres,
- et à partir de ceux-ci de beaux cristaux, pesant jusqu'à 134 g. (par refroidissement à 56° à 30°C, pendant 40 jours, de 2 litres de solution).

Tous les cristaux que nous avons obtenus ont présenté une morphologie semblable avec des facettes (012) et (121) parfois inexistantes. Sur l'un d'eux très limpide, nous avons observé un développement curieux le long de l'arête 110-011 avec apparition d'angles rentrants (Fig. 2 et 2a).

Parmi les études effectuées sur les cristaux de formiate de strontium dihydraté on peut signaler les suivantes :

- 1850-1851 Cristallogénèse et pouvoir rotatoire (2) (3)
- 1868 Cristallogénèse (5)
- 1860 Mesure des indices principaux dans le visible (4)
- 1897 Mesure des rapports des côtés de la maille (6)

$$a : b : c = 0,6088 : 1 : 0,5742$$

- 1902 Mise en évidence du caractère piézoélectrique (7)

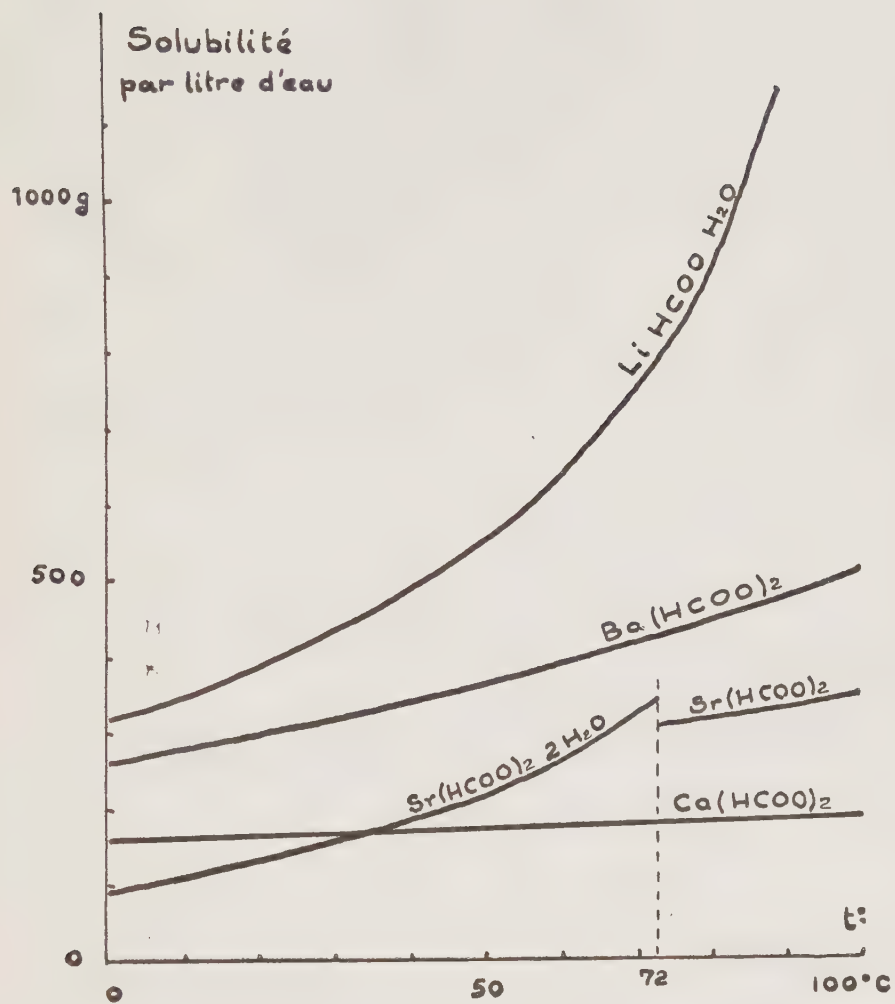
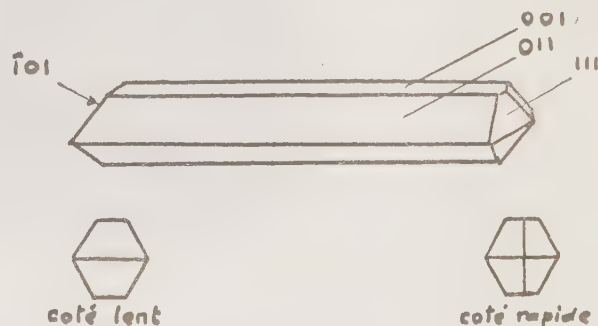
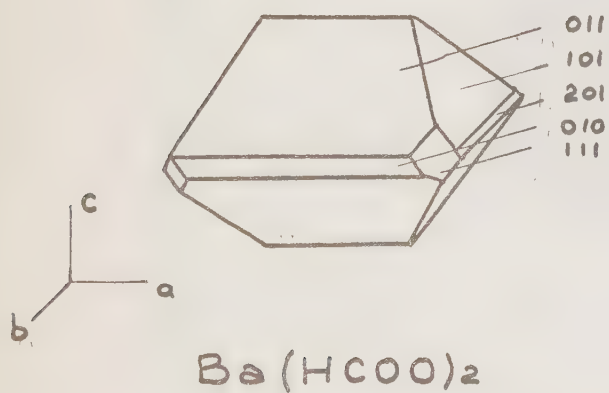
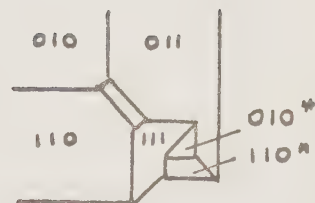
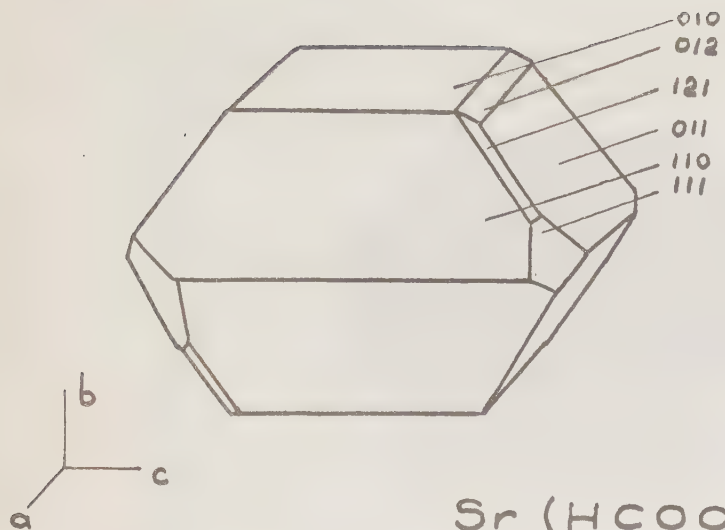


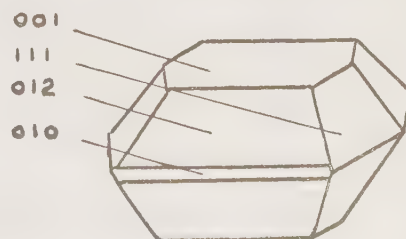
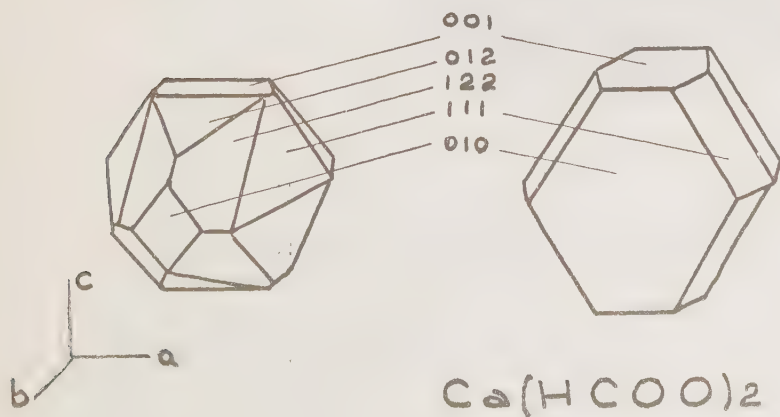
Fig. 1



$t_{\text{ev}}^{\circ}: 50^{\circ}\text{C}$

$t_{\text{ev}}^{\circ}: 50^{\circ}\text{C}$ pH: 7,3
Ribet

$t_{\text{ev}}^{\circ}: 70^{\circ}\text{C}$
Haussuehl



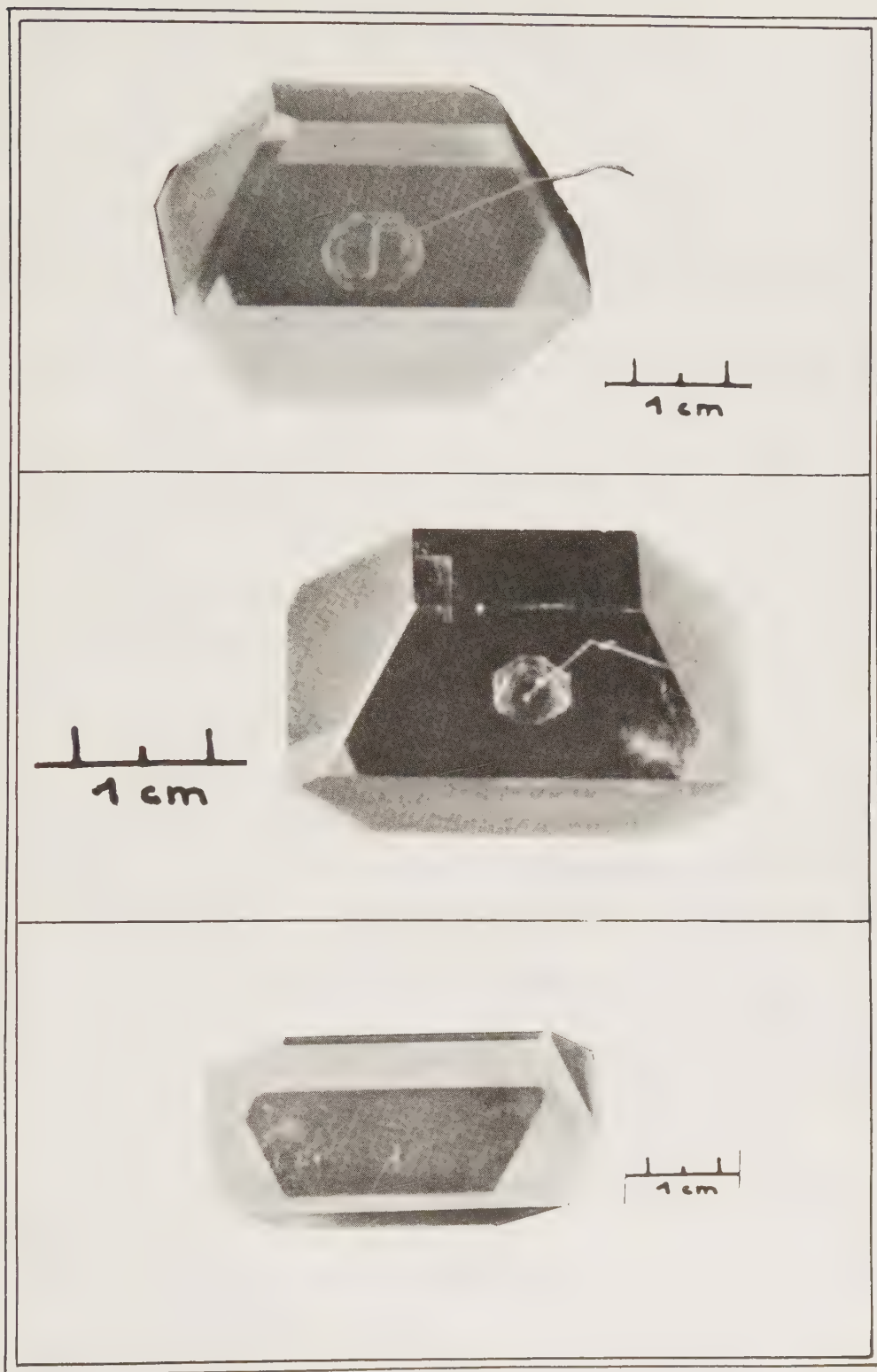


Fig. 2a - Cristaux de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- 1926 Etude de la piézoélectricité (8)
- 1928 Détermination des dimensions de la maille et du groupe de symétrie (9)

$$a = 7,30 \text{ \AA} \quad b = 11,99 \text{ \AA} \quad c = 7,13 \text{ \AA} \quad P \quad 2_1 \quad 2_1 \quad 2_1$$
- 1947 Mesure de la piézoélectricité (10)
- 1950 Mesure des vitesses de croissance du cristal en solution saturée (11)
- 1957 Mesure de la biréfringence dans le visible et le proche I.R. (12)
- 1958 Structure du cristal aux rayons X (13)
- 1961 Structure du cristal aux rayons X (14)
- 1963 Mesure des constantes élastiques et thermoélastiques (15)
- 1967 Spectre de diffusion Raman (16)

2 - 2 - Formiate de baryum - Ba(HCOO)₂

Comme pour le formiate de strontium dihydraté nous avons fait croître de petits germes monocristallins en solution saturée. Nous avons limité nos essais à l'obtention de cristaux suffisamment développés pour pouvoir y tailler des lames de 2 x 1 cm.

Par la suite RIBET a obtenu, au laboratoire, des spécimens plus gros, jusqu'à 4,8 x 2,7 x 2,7 cm. Il semblerait qu'il soit très difficile d'obtenir de beaux monocristaux, sans voiles ni neiges, avec des dimensions supérieures à 2 cm.

Parmi les travaux sur les cristaux de formiates de baryum, nous notons :

- 1928 Détermination des dimensions de la maille et du groupe de symétrie (9)

$$a = 7,68 \text{ \AA} \quad b = 8,89 \text{ \AA} \quad c = 6,78 \text{ \AA} \quad P \quad 2_1 \quad 2_1 \quad 2_1$$
- 1951 Structure aux rayons X (17)
- 1957 Commentaires sur la structure (18)

2 - 3 - Formiate de calcium - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$

Nous avons pu, par évaporation lente d'une solution saturée, à 50° C. faire croître des germes de 1 à 2 mm jusqu'à des dimensions suffisantes pour nos besoins. Les spécimens que nous avons ainsi obtenu présentent 24 faces alors que ceux de HAUSSUHL * développés à 70° C, n'en ont que 16 (Fig. 2). Au laboratoire, RIBET en opérant en $\text{pH} = 7,3$, à 50° C. est parvenu à des monocristaux aux faces 010 particulièrement développées.

Les études sur les cristaux de formiate de calcium sont assez nombreuses. Nous notons :

1948 Structure du cristal aux rayons X (19)

$$a = 13,38 \text{ \AA} \quad b = 6,271 \text{ \AA} \quad c = 10,103 \text{ \AA} \quad \text{Pcab}$$

1957 Commentaires sur la structure (18)

2 - 4 - Formiate de Lithium hydraté - $\text{LiHCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Par refroidissement lent d'une solution saturée nous avons obtenu des cristaux de plusieurs centimètres de long avec une section hexagonale de 30 mm^2 .

Ce cristal a été beaucoup moins étudié que les précédents :

1928 Détermination des côtés de la maille et groupe de symétrie (9)

$$a = 4,85 \text{ \AA} \quad b = 6,49 \text{ \AA} \quad c = 10,01 \text{ \AA} \quad \text{Pnma}$$

* Nous remercions Mr HAUSSUHL qui a eu l'amabilité de nous offrir un de ses cristaux.

3 - ETUDE SPECTROSCOPIQUE PRELIMINAIRE

3 - 1 - Bibliographie de l'étude spectroscopique des formiates

Nous ne retiendrons de notre mise au point bibliographique sur les études spectroscopiques des formiates (20), depuis les travaux de GEHRTS (21) jusqu'à nos jours, que les principales étapes.

L'étude spectroscopique des formiates et des sels carboxyliques en général a donné lieu, en effet, à de nombreux travaux qui aboutirent à établir et à confirmer la structure du radical carboxyle ionisé commun à tous ces corps et à déterminer ses vibrations caractéristiques.

GUPTA (22) (23) par des mesures de diffusion Raman sur des solutions de divers carboxylates et de cristaux de NaHCOO a attribué les vibrations dans la région $1300 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ d'une façon admise aujourd'hui.

EDSALL (24) a observé dans les spectres Raman de solution de NaHCOO les 6 fréquences fondamentales de l'ion formiate et il a émis l'idée que, dans le groupement carboxyle, les deux liaisons $\text{C} - \text{O}$ doivent être très proches, voire équivalentes comme cela avait été mesuré dans l'oxalate d'ammonium au moyen des rayons X (25).

Quelques années plus tard, à une période où la technique de la spectrométrie infrarouge par la méthode des poudres mise au point par LECOMTE et ses collaborateurs, permet à ceux-ci une étude approfondie des sels d'acides aliphatiques, aux spectres d'absorption infrarouge de 600 à 1600 cm^{-1} de quelques formiates, acétates et oxalates (26) puis d'une cinquantaine d'oxalates (27) succède un très grand nombre de spectres de carboxylates (28). Ces mesures ont permis de confirmer que, dans les sels métalliques, le groupement carboxyle présente une résonance entre les valences des deux oxygènes fixés au carbone, de la

même manière que pour les nitrocorps dont les spectres sont analogues (29). Elles ont aussi conduit à la détermination de l'angle OCO , compris entre 110° et 130° et au calcul des forces intratomiques.

NEWMAN (30) le premier a utilisé la lumière polarisée pour étudier le spectre infrarouge d'un cristal de NaHCOO mais dans de mauvaises conditions expérimentales. Il retrouva les fréquences déjà observées et il intervertit les attributions des bandes à 1365 et 1377 cm^{-1} .

Par contre ITO et BERNSTEIN (31) par l'analyse des spectres Raman et infrarouge du NaHCOO adoptèrent les attributions antérieures, admises aussi par CHARLTON et HARVEY (32) à la suite de leur étude en lumière polarisée de l'absorption infrarouge d'un monocristal de NaHCOO .

Nous indiquons dans le tableau I les différentes fréquences et attributions des vibrations de l'ion formiate observées dans les spectres infrarouges et Raman du formiate de sodium.

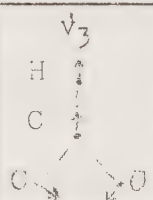
3 - 2 - Spectres de poudres

Le seul formiate dont le spectre est maintenant bien connu est le formiate de sodium, cristallisant dans le groupe $C 2/C$ du système monoclinique avec seulement quatre molécules dans la maille, c'est-à-dire un seul ion HCOO^- dans le motif.

Pour analyser le spectre du formiate de strontium dihydraté dont la maille, de symétrie $P 2_1 2_1 2_1$ contient quatre molécules et dont le motif est formé, outre l'atome de strontium, de deux ions HCOO^- cristallographiquement non équivalents et de deux molécules d'eau, nous avons été amenés dans le cadre d'une étude préliminaire :

TABLEAU I

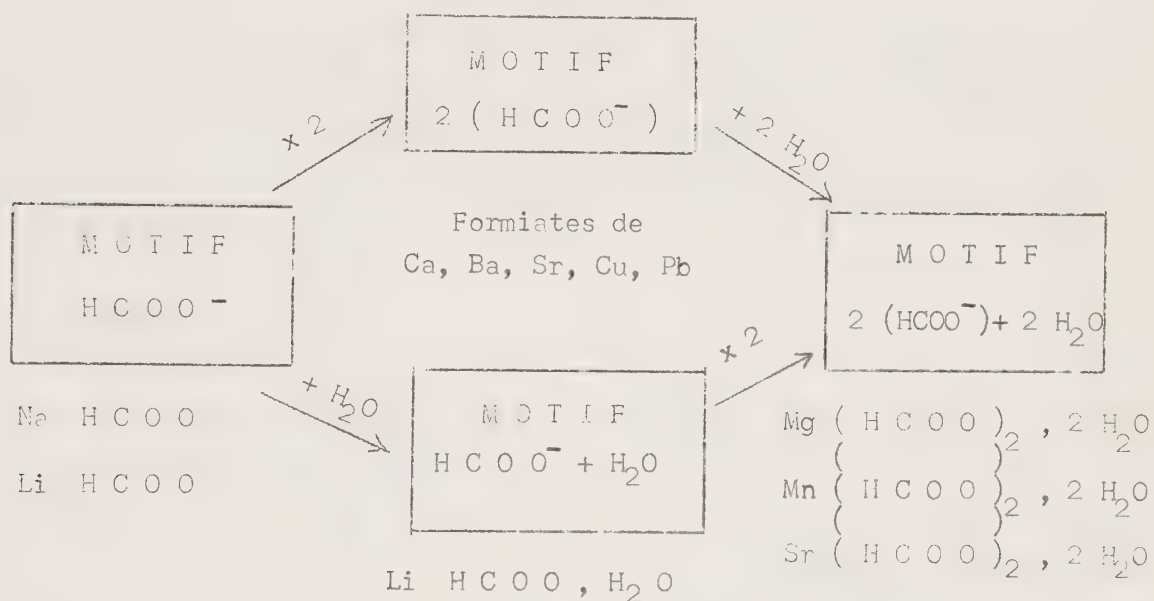
Tableau des fréquences et des attributions des vibrations observées dans
Na HCOO
par ordre chronologique

Année	Réf.	ATTRIBUTIONS DEFINITIVES						
								
1931	33			1052	1344 C-OH			2825
1935	34				1359 ε CH	1397	1534	2847 v ₂
1936	22				1353 v ₁	1395 ε CH	1650 v ₄	2874 -
1937	35		772	1072	1351 -	1366 -	1611 -	2823 -
1942	28	684 v ₆ ?	772 v ₃	1055 v ₅	1335 -		1550 -	
1943	36		773 -	1069 v ₆	1352 -	1366 v ₅	1584 -	2825 -
1950	37	760 v ₆	775 -	1069 v ₅	1374 -		1678 -	2816 -
1952	30		784 -	1070 v ₆	1365 v ₅	1377 v ₁	1620 -	2870 -
1956	31		772 -	1072 -	1366 v ₁	1377 v ₅	1567 -	2841 -
1963	38	755 ?	769 -	1062 -	1355 -	1385 ? -	1590 -	2828 -
1964	39		775 -	1071 -	1364 -	1381 -	1592 -	2833 -
1964	40		774 -	1070 -	1364 -	1364 -	1593 -	2830 -

- à comparer les spectres de formiates possédant des motifs de complexité intermédiaire de celles de NaHCOO et de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- à comparer les spectres des différents composés deutérés du $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3 - 2 - Spectres de divers formiates

Le processus de la comparaison des spectres de formiates de motifs différents peut se schématiser de la façon suivante :



Nous avons utilisé les techniques habituelles (41) qui consistent à mesurer l'absorption d'une petite quantité de poudre en suspension dans de la vaseline ou de l'hexachlorobutadiène, sur une lame transparente, en l'occurrence du bromure de potassium. Pour favoriser l'étalement de la préparation sur le support nous l'avons parfois diluée avec du tétrachlorure de carbone qui s'évapore très rapidement. Cette manière de procéder, fort intéressante, procure une couche de poudre assez homogène et dont on peut facilement réduire l'épaisseur par addition de CCl_4 . Elle doit cependant être utilisée avec précaution car nous avons observé qu'une faible quantité de CCl_4 peut être retenue dans la préparation par des poudres de corps hydratés, ce qui se manifeste par une forte absorption dans la

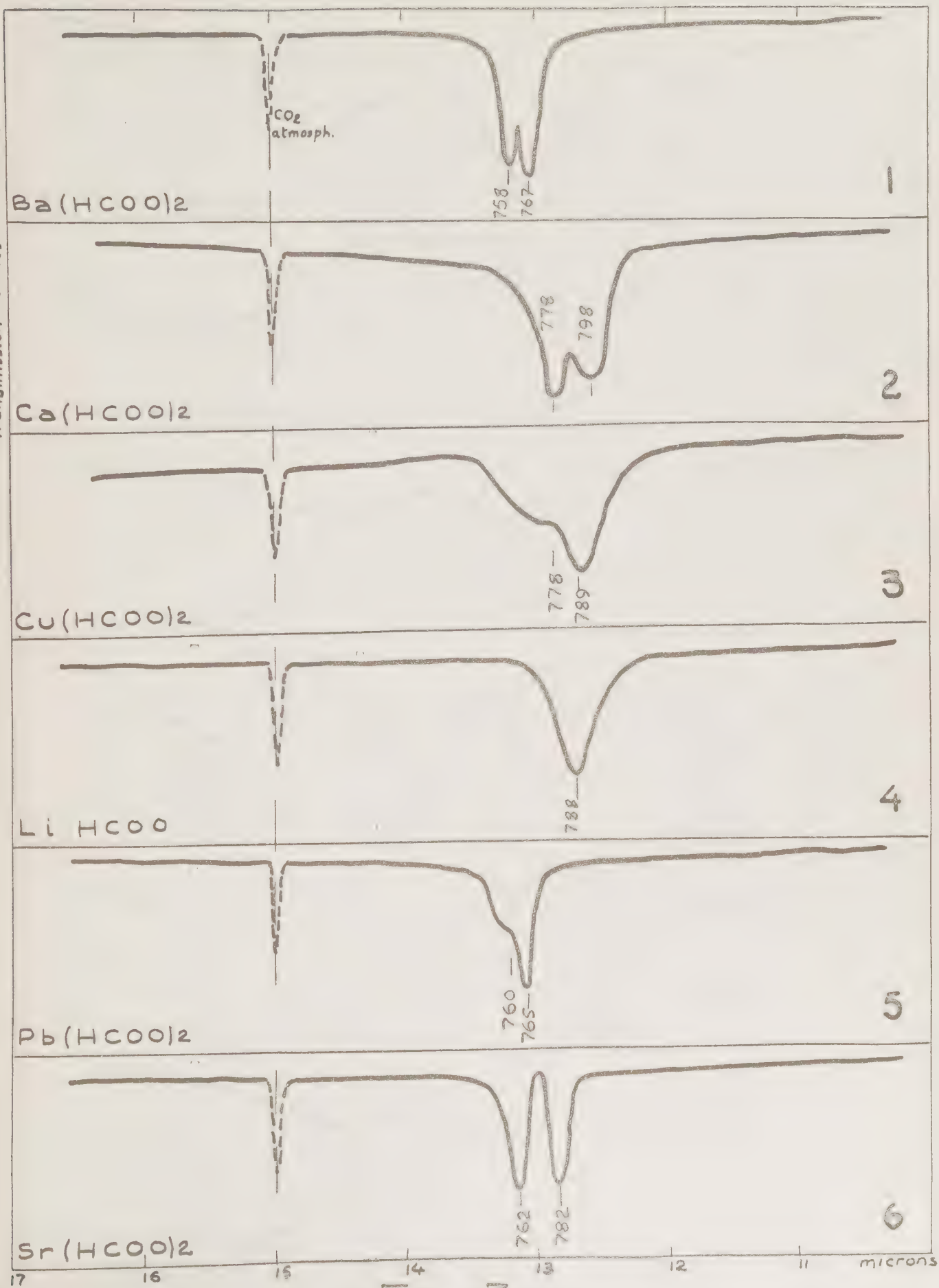
région $790 - 795 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration de valence triplement dégénérée du CCl_4 (Fig. 3 - 11 et 12 bandes *). Nous avons observé, en effet, que cette bande apparaît dans les spectres de poudres hydratées aussi diverses que des nitrates, des sulfates, de la silice, des oxydes métalliques mais jamais avec une substance anhydre, du moins avec celles que nous avons étudiées.

Région $600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (10 - 17 microns)

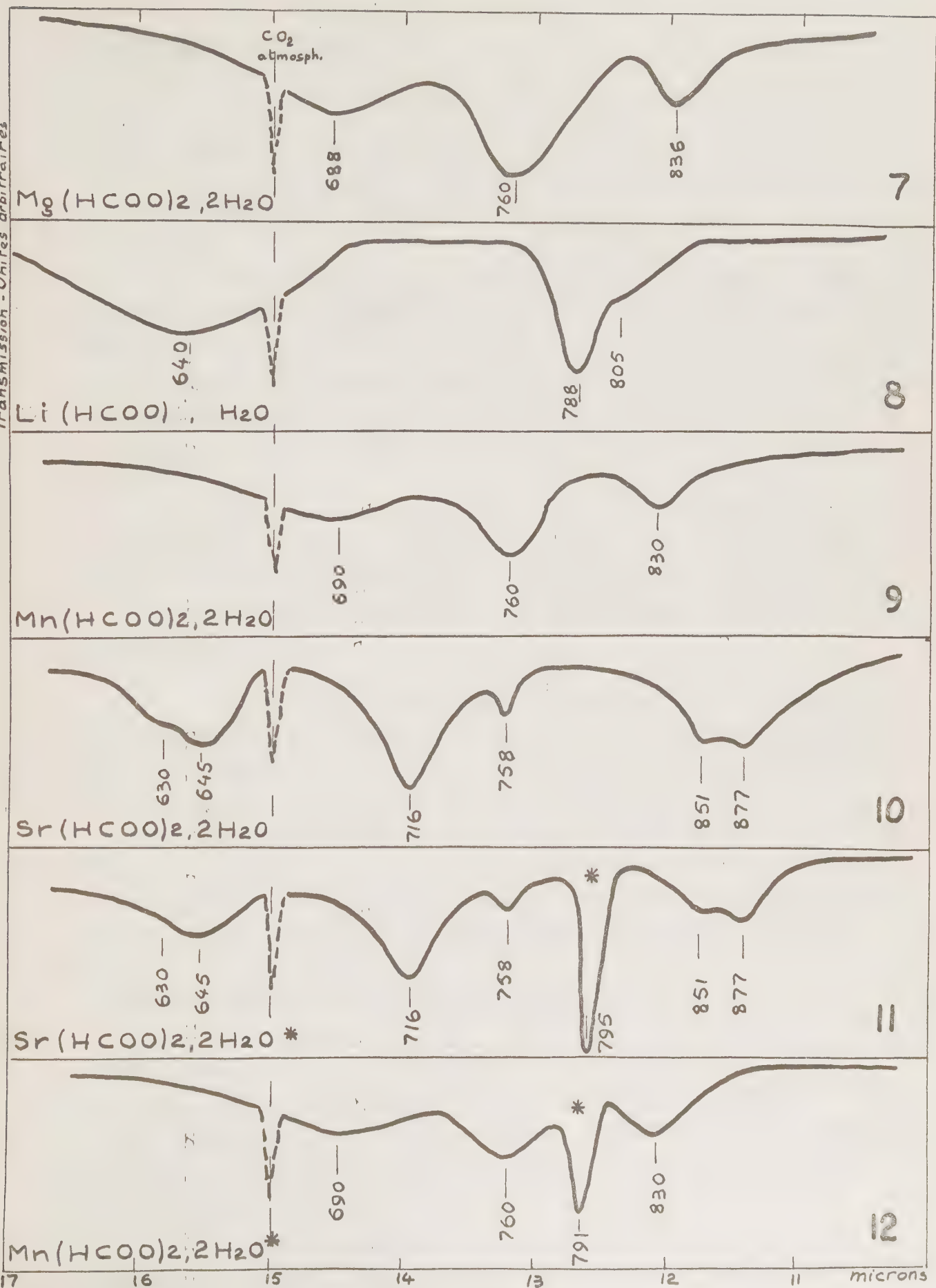
Les spectres (Fig. 3) ont été enregistrés sur un appareil GRUBB-PARSON DM3. La plupart de ces spectres sont déjà connus, du moins leur allure générale, (28) (38) (42) mais nous avons tenu à les observer dans des conditions semblables pour pouvoir les comparer.

- Cristaux anhydres.

Nous trouvons, pour le formiate de Lithium, une bande d'absorption unique à 788 cm^{-1} (Fig. 3 - 4) alors que pour les formiates de Ba , Ca , Cu , Pb et Sr (Fig. 3-1, 2, 3, 5 et 6) cette bande apparaît plus ou moins dédoublée. Aucune autre vibration que la vibration de déformation symétrique de l'ion HCOO^- ne devant être située dans cette région spectrale, nous en déduirons que, lorsque le motif est composé de deux groupements HCOO^- , ceux-ci n'étant pas nécessairement identiques puisque cristallographiquement non équivalents, possèdent des modes normaux de vibration à des fréquences voisines, plus ou moins distinctes suivant les différences de leurs paramètres géométriques et de leurs entourages. Cette observation est aussi valable dans les autres cas de dédoublement que nous rencontrerons avec de tels cristaux, aussi bien pour les vibrations des ions formiates que pour les vibrations des molécules d'eau comme l'avait prévu LECOMTE (43).



Transmission - Unités arbitraires



- Cristaux hydratés.

LiHCOO , H_2O (Fig. 3 - 8). L'addition dans le motif d'une molécule d'eau ne modifie pas ici la fréquence 788 cm^{-1} du cristal anhydre mais introduit dans le spectre deux bandes d'absorption à 640 et 805 cm^{-1} .

Cristaux à $2\text{ H}_2\text{O}$. Nous retrouvons avec les formiates de Manganèse et de Magnésium (Fig. 3 - 7 et 9) ces deux dernières bandes à des fréquences légèrement supérieures, vers 690 et 830 cm^{-1} . Ces bandes, ainsi que celle dû à l'ion HCOO^- , sont nettement dédoublées dans le cas du formiate de Strontium dihydraté (Fig. 3 - 10).

Nous pouvons déjà attribuer aux molécules d'eau l'absorption dans les régions $630 - 690\text{ cm}^{-1}$ et $805 - 880\text{ cm}^{-1}$ car ces bandes disparaissent par déshydratation et ont été d'autre part déjà observées à des fréquences voisines avec des corps hydratés.

Bien que les spectres d'absorption infrarouge de très nombreuses substances hydratées aient été étudiés (voir les articles d'ensemble 41 et 44), peu l'ont été au delà de 10 microns et les bandes se situant vers 650 ou 830 cm^{-1} furent parfois attribuées à des modes de vibrations différents (voir Tableau II). Il ressort cependant de ces travaux que les molécules d'eau donnant lieu à une absorption dans cette région sont des molécules coordonnées à un ion métallique.

- Région $1000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ($3 - 10$ microns)

De 1350 à 1600 cm^{-1} tous les formiates ont montré une forte absorption composée de plusieurs bandes. Vers 3000 cm^{-1} en plus de quelques bandes faibles mais bien marquées et observées dans tous les cas les composés hydratés ont fait apparaître une large bande à composants multiples et difficilement individualisables.

Le dénombrement correct de ces vibrations exige une étude en lumière polarisée qui, de plus, par les considérations

TABLEAU II

Absorption de l'eau dans les substances hydratées
de 500 à 1000 cm^{-1}

$\text{Ca SO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$	715 ρ		45
$\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		312 R	46
$\text{Ca PO}_4\text{H}, 2 \text{ H}_2\text{O}$	663 ρ		47
$\text{Ca SO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$	580 ρ		48
$\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$		875 ρ	49
$\text{Co (Br O}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	675 ρ	855 ρ	50
$\text{Mg (I O}_3)_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$	774 ρ	808 ρ	-
$\text{Na}_2 \text{ SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O}$	719 ρ		51
$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$	690 R	920 W	52
$\text{Sr (OH)}_2, 8 \text{ H}_2\text{O}$	619 ρ	923 ρ	53
$\text{Ni Si F}_6, 6 \text{ H}_2\text{O}$	645 W		54
$\text{Ni Cl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	640 W	755 R	-
$\text{Cr Cl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$	541	800 R	-
$\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$	535 W	855 - 885 R	-
$\text{C(NH}_2)_3 \text{ Al(SO}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	757 R	890	55
$\text{K}_2\text{Zn (SO}_4)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	785 W	899 ?	56
$\text{Zn (CH}_3 \text{ COO)}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$		860	57
$\text{Co Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$	610	850 + 890 R	58
$\text{Cu SO}_4, \text{H}_2\text{O}$	550 W	800 + 863 R	-
$\text{Cu (NO}_3)_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$	580 W	895 R	-
$\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$		870 R	-
$\text{Co Cl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$	560 - 656	776 R	59
$\text{Cr Cl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$	590 W	730 R	-
$\text{Al Cl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$	570 W	790 R	-
$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$	585 W	810 R	-
$\text{Al (NO}_3)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$	595 W	790 R	-
$\text{K Al (SO}_4)_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$	595 W	810 R	-

ρ Attribution à une rotation gênée de la molécule d'eau

R Attribution à un " Rocking "

W Attribution à un " Wagging "

4ème Colonne : référence bibliographique

des types de symétrie autorisera des attributions sans ambiguïté.

Région 250 - 600 cm^{-1} (17 - 40 microns)

Dans cette région spectrale nous avons utilisé en collaboration avec RUMEAU (60) un spectromètre GRUBB-PARSON DM4 à double faisceau. Nous avons choisi comme support des poudres des lames minces de polyéthylène suffisamment transparent dans tout le domaine étudié.

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau III et la figure 4.

Tableau III

Li HCOO		435 F	500 tf	
Li HCOO, H_2O	275 m	430 F	465 f	640 m
Ca (HCOO) $_2$		300 F		
Sr (HCOO) $_2$	259 F			
Sr(HCOO) $_2$ $2\text{H}_2\text{O}$	255 F	345 tf	435 tf	640 m
Ba (HCOO) $_2$				

Fréquence en cm^{-1} . F fort . m moyen . f faible .
tf très faible

Seul le formiate de baryum ne possède aucune bande d'absorption dans cette région. Les autres formiates anhydres ont fait apparaître une forte vibration que l'on retrouve dans les hydrates correspondants sensiblement aux mêmes fréquences. La variation de fréquence de cette forte bande en fonction de la ~~masse~~ de l'ion métallique laisserait prévoir pour le formiate de baryum une bande entre 210 et 230 cm^{-1} , dans une région que nous ne pouvons pas atteindre actuellement.

Transmission. Unités arbitraires

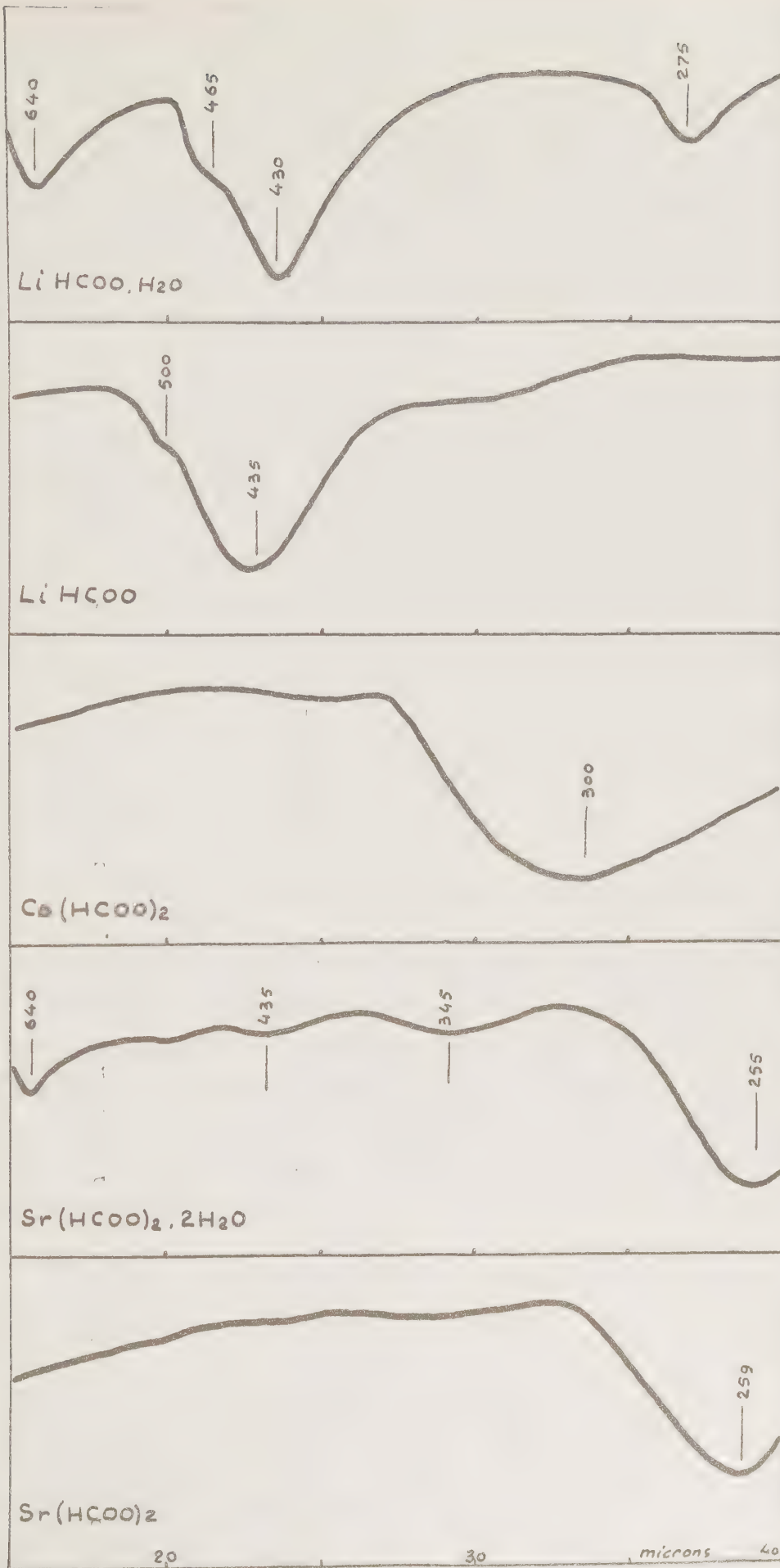
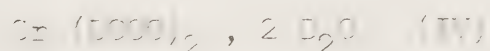


Fig. 4

Les substances hydratées présentent, en outre, des bandes plus ou moins bien marquées, en plus de celles vers 640 cm^{-1} déjà signalées, et qui sont probablement dues à des vibrations métal-oxygène des molécules d'eau.

3 - 2 - 2 - Effet isotopique

La comparaison des spectres de corps voisins et l'étude de leur similitude nous a permis d'attribuer la plupart des vibrations soit aux ions formiates, soit aux molécules d'eau, du moins au delà de 1000 cm^{-1} . Il faut cependant noter que tous les cristaux que nous avons considérés n'ont pas la même structure. Nous avons donc jugé utile de comparer les spectres d'absorption de différents composés deutérés de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$, $2\text{ H}_2\text{O}$ (I), soit :



Pour ces quatre corps les structures électroniques, les distances interratomiques et les constantes de forces sont les mêmes dans une très bonne approximation. Seules les masses de certains atomes varient et par conséquent aussi les différents moments d'inertie des motifs, ce qui entraîne des variations de fréquence des vibrations suivant la relation de TELLER et REILICH (61).

Cette étude doit permettre de distinguer sans ambiguïté les vibrations caractéristiques :

- des groupements CH
- des molécules d'eau
- des groupements COO

Les mesures (Fig. 5 et 6) ont été réalisées avec des pastilles de KBr contenant 5 % de composé cristallisé finement broyé * et sur un spectromètre GRUBB-PARSON DM3 équipé de réseaux et dont la précision et le pouvoir séparateur sont suffisants pour une telle étude préliminaire.

Vibrations CH

Nous attribuons aux vibrations CH et CD les fréquences communes aux spectres des composés I et II d'une part et II et IV d'autre part, et déplacées par la deutération. Elles sont consignées (en cm^{-1}) dans le tableau suivant :

ν_{CH} I et III	1100	1325	2720	2760	2850
ν_{CD} II et IV	915	1030	2120	2040	2155-2165
$\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CD}} \text{ obs.}$	1,2	1,35	1,24	1,34	1,32

Vibrations H_2O

La comparaison des spectres I et II d'une part et II et IV d'autre part nous conduit à attribuer aux molécules d'eau les fréquences suivantes (en cm^{-1}) :

* Nous remercions Mr. le Professeur DELOUPY qui a eu l'amabilité de mettre à notre disposition ses appareils pour la préparation des pastilles.

Absorption. Unités arbitraires

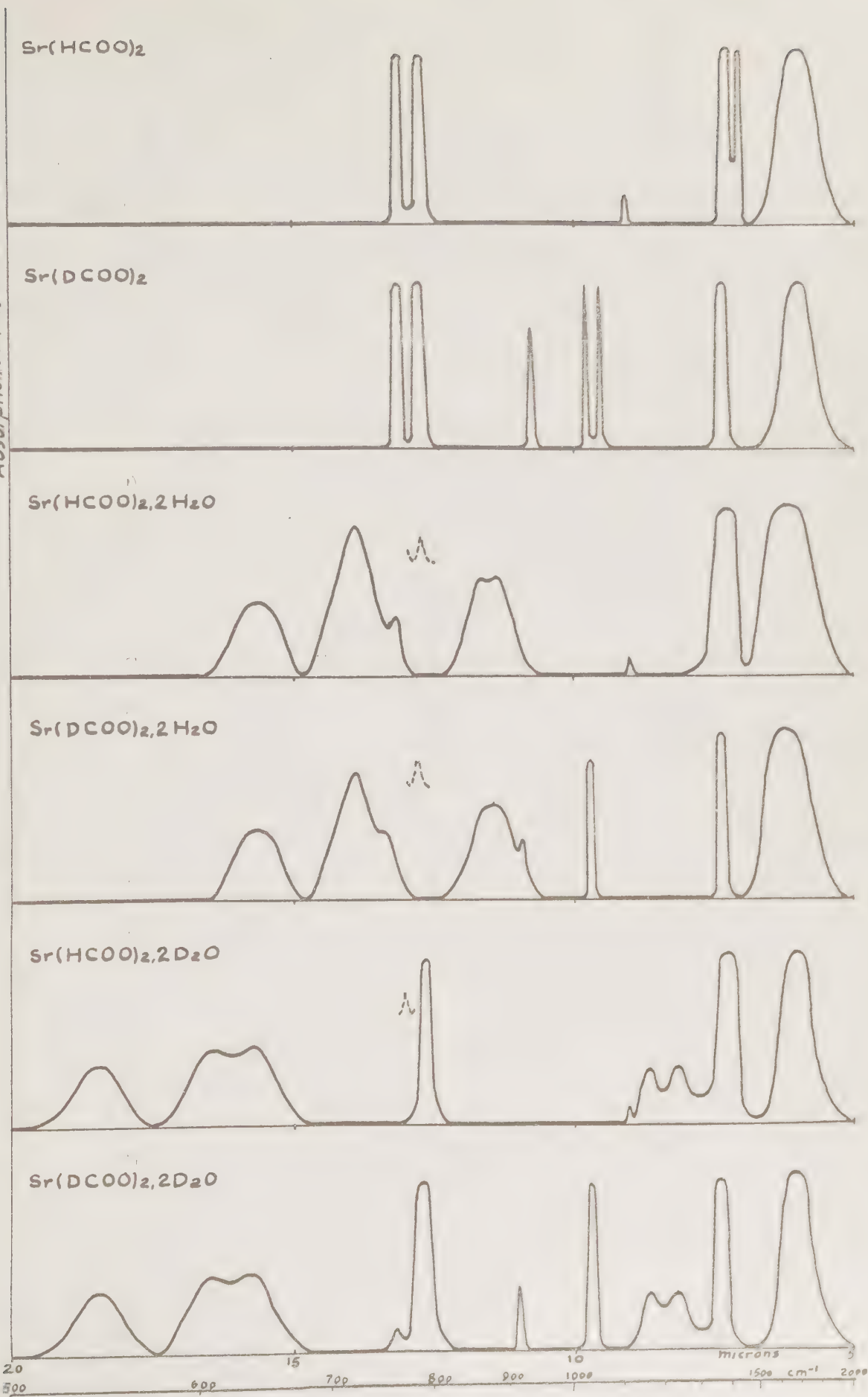


Fig. 5

Sr (HCOO)₂ · 2H₂O

2155
2165

2720
2730
2850

Sr (DCOO)₂ · 2H₂O

2040

2190

3000
3200
3400

Sr (HCOO)₂ · 2D₂O

C-H

2950

3180

Sr (DCOO)₂ · 2D₂O

C-D

2300
2400
2500

D₂O

COO

5

4

3

microns

Fig. 6

$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ I et II	640	851	877	1600	large bande à composants multiples centrés sur 3200
$\nu_{\text{D}_2\text{O}}$ III et IV	540	605	635	1153-1226	" 2400
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$ obs.	1,19	1,40	1,38	1,3	~ 1,33
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$ calc.	1,34	1,40	1,40	1,36	~ 1,36

Vibrations COO

Ces vibrations devraient apparaître aux mêmes fréquences pour les quatres composés. Des différences se manifestent cependant entre les spectres des composés hydratés avec D_2O et les composés hydratés avec H_2O .

I et II	716	758	785 tf	1370	1600	?	?
III et IV	792		772 tf	1370	1600	2950	3180

Remarque

Nous remarquons que la vibration à 792 cm^{-1} des composés III et IV a une fréquence voisine de celles que l'on observe dans d'autres formiates, anhydres ou hydratés (Fig. 3 et 5) entre 760 et 800 cm^{-1} .

Seuls les composés I et II possèdent entre 700 et 750 cm^{-1} une bande d'absorption forte - à 716 cm^{-1} - et particulièrement large (que l'on pourrait rapprocher à la bande 760 cm^{-1} du formiate de magnésium dihydraté). Nous devons donc en déduire qu'il existe un fort couplage entre les vibrations des molécules d'eau à 640 et 851-877 cm^{-1} et la vibration de l'ion formiate à 716 cm^{-1} , dans les composés I et II. Ce couplage se manifeste aussi par la valeur 1,19 anormalement basse du rapport $\nu_{\text{H}_2\text{O}}/\nu_{\text{D}_2\text{O}}$ de la bande à 640 cm^{-1} pour laquelle nous avons calculé un rapport théorique voisin de 1,34.

Cette étude nous a permis enfin de distinguer dans l'absorption vers 3000 cm^{-1} , deux bandes dues aux vibrations COO, qu'il aurait été impossible de discerner sans la deutération et que nous attribuerons à des fréquences de combinaison.

4 - ETUDE EN LUMIERE POLARISEE

Les substances auxquelles nous nous sommes particulièrement intéressés cristallisent dans le système orthorhombique. Leurs propriétés optiques sont alors caractérisées par trois indices complexes :

$$N_x = n_x + j \chi_x \quad N_y = .. \quad N_z = ..$$

relatifs à chacune des trois directions principales du cristal et variables avec la longueur d'onde.

Pour obtenir des résultats quantitatifs à partir de l'observation de phénomènes d'absorption ou de réflexion, il est nécessaire de connaître la contribution de chacun de ces indices à l'interaction du rayonnement et du cristal. Pour cela on doit étudier ces phénomènes avec des vibrations lumineuses rectilignes et restant rectilignes dans le cristal, ce qui implique des mesures sous incidence normale et en lumière polarisée, avec le vecteur champ électrique parallèle à une direction principale du réseau cristallin.

Des mesures ainsi réalisées présentent, outre l'avantage de pouvoir calculer les indices, celui de simplifier considérablement le spectre par comparaison au spectre d'une poudre constituée naturellement de grains non orientés, celui-ci étant en fait la juxtaposition des spectres relatifs à toutes les directions de l'espace.

Nous mesurerons la transmission de lames à faces parallèles chaque fois que l'absorption de la substance le permettra. En général cependant l'intensité des vibrations fondamentales est telle que même des lames de 0,1 ou 0,2 mm - épaisseurs difficilement atteintes avec des cristaux ioniques - ne laissent passer aucune énergie mesurable. Dans de tels cas nous mesurerons les spectres de réflexion qui sont toujours observables mais dont l'interprétation quantitative exigera quelques calculs comme nous le verrons dans le deuxième chapitre.

Nous avons utilisé des polariseurs à lames minces de Sélénium conçus par DUVERNEY et fabriqués au laboratoire (62).

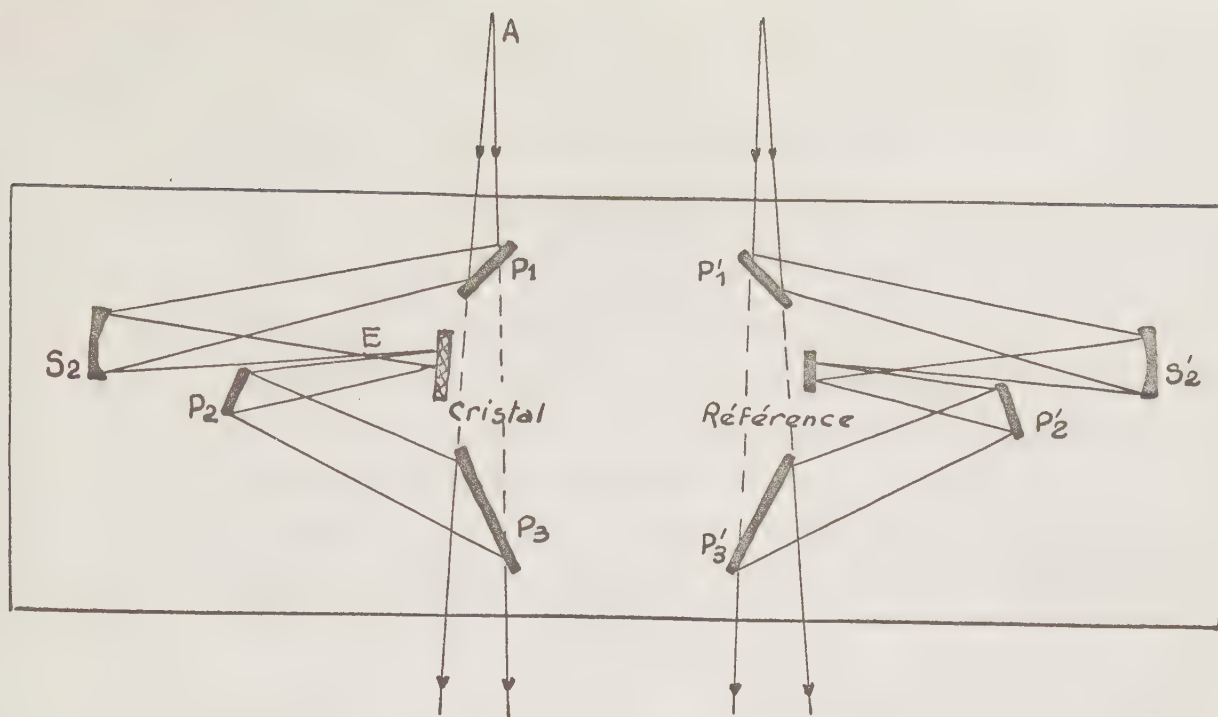
4 - 1 - SPECTRES DE REFLEXION

4 - 1 - 1 - Région 250 - 650 cm^{-1}

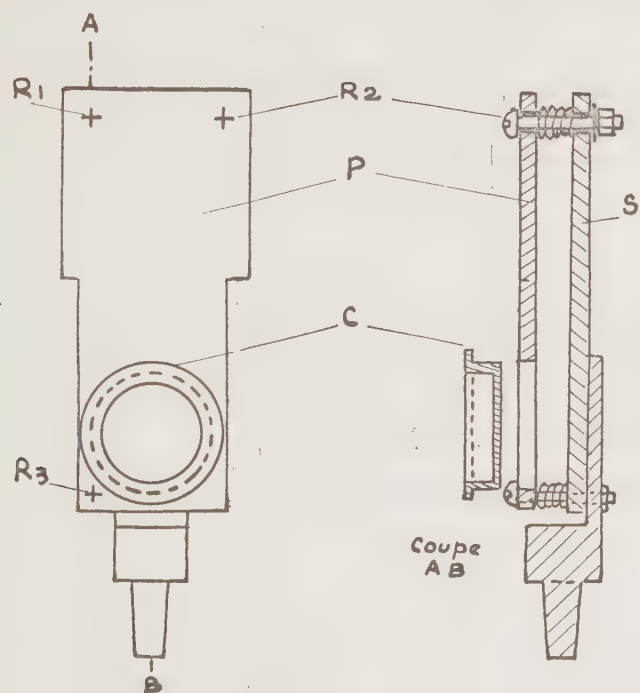
Appareil - L'appareil GRUBB-PARSONS DM4 dont nous disposions pour nos études dans ce domaine spectral avait été prévu pour effectuer des mesures en transmission seulement. Il a fallu donc y incorporer un dispositif permettant des mesures de spectres de réflexion.

Nous avons réalisé ce montage intermédiaire de telle sorte qu'il satisfasse aux neuf impératifs suivants :

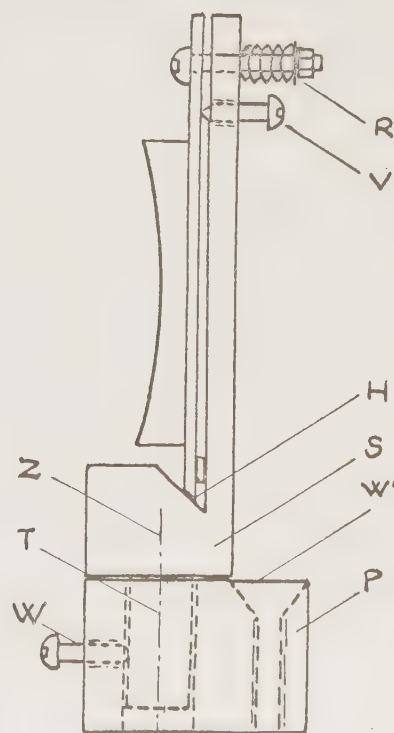
- 1 - Laisser intact le montage existant pour garder la possibilité d'étude en transmission,



Dispositif incorporé au GRUBB-PARSONS DM4
échelle 1/2



Support de l'échantillon
échelle 1/2



Support de miroir
échelle 1

- 2 - pouvoir être ôté sans difficulté,
- 3 - avoir un encombrement maximum 11 x 36 cm imposé par les dimensions de l'espace libre entre les pièces existantes et l'enceinte étanche,
- 4 - recevoir un faisceau lumineux incident divergent, de focalisation et d'ouverture angulaire imposées par le montage optique antérieur,
- 5 - donner à la sortie le même point de convergence et la même ouverture angulaire du faisceau lumineux que le montage optique existant,
- 6 - éclairer l'échantillon à étudier sous une incidence aussi faible que possible,
- 7 - offrir les possibilités de réglage autour d'un axe horizontal et d'un axe vertical pour toutes les pièces et l'échantillon,
- 8 - permettre le changement facile de l'échantillon et enfin
- 9 - avoir un coefficient de transmission aussi élevé que possible.

Nous avons adopté pour le trajet du faisceau de mesures et celui de référence, deux montages symétriques, où le porte échantillon de l'un est remplacé par un miroir de référence dans l'autre. Nous avons réalisé le montage conformément aux conditions imposées de la manière suivante (Fig. 7).

- 1 - 2 - 3 - Le dispositif a été monté sur une plaque rigide, rendue solidaire du spectromètre par un seul point de fixation au moyen d'une vis. Le positionnement de la plaque est assuré par des butées existantes sur le châssis.

- 4 - 5 - Le faisceau incident, dévié par un miroir plan P_1 est focalisé au moyen d'un miroir sphérique en un point E près duquel on place l'échantillon et qui doit être l'image A' du point de focalisation du faisceau sortant. Les points A' et E sont amenés en coïncidence par l'intermédiaire de deux miroirs plans P_2 et P_4 .

- 6 - Afin de réaliser une incidence aussi faible que possible sur l'échantillon il a fallu placer les miroirs S_2 et P_3 au plus près, tout en éclairant le miroir sphérique avec un faisceau voisin de son axe. L'angle entre l'axe du faisceau incident et celui du faisceau réfléchi sur l'échantillon a pu être réduit à 10° .

- 7 - On a prévu de placer l'échantillon dans une coupelle cylindrique C s'encastrant, sur une plaque P et pouvant pivoter par frottement doux autour de son axe. La plaque P est solidaire du support S en trois points R_1 , R_2 et R_3 par un système de vis et ressorts permettant de régler l'écartement en ces points (Fig. 7), ce qui assure un réglage fin autour d'un axe horizontal et d'un axe vertical dans le plan de la surface réfléchissante.

Les supports de miroirs devaient aussi présenter un écartement réduit. Les miroirs à surface dorée METAVEX AU, ont été collés sur une plaque de 2 mm d'épaisseur. Cette plaque peut pivoter autour de l'axe H lorsqu'on agit sur la vis V au contact de laquelle elle est maintenue par l'action du ressort de rappel R .

Le support S peut tourner autour de l'axe Z par frottement doux du tenon T dans la pièce P , une vis W permettant de bloquer cette rotation après les réglages. Enfin l'ensemble est fixé sur la platine du dispositif par une vis W' .

- 8 - Afin de pouvoir enlever facilement l'échantillon il est nécessaire d'ôter son support du dispositif car l'espace libre est insuffisant pour permettre à l'utilisateur de sortir la coupelle de son logement. Aussi nous avons donné à la partie inférieure du support une forme tronconique de demi-angle au sommet très faible ($\sim 3^\circ$), ce qui procure d'autre part une surface de frottement suffisante pour ne pas nécessiter une vis de blocage.

- 9 - Les pertes d'énergie que nous avons pu constater sont dues à des diaphragmations par les surfaces des miroirs que nous avons été contraints de réduire pour des raisons d'encombrement. L'énergie perdue étant transportée par les rayons marginaux qui arrivent ou arriveraient sur l'échantillon sous les incidences les plus grandes, ne correspond donc pas, du point de vue de l'étude en lumière polarisée, réellement à une perte.

Notre dispositif a une transmission de 80 %, ce qui équivaut en moyenne pour chacun des quatre miroirs à 95 %.

Spectres

Nous avons enregistré, en collaboration avec RUMEAU (60) les spectres de réflexion des quatre formiates dont nous avons étudié le spectre de poudre dans cette région.

Le formiate de Calcium possède un rayon restant assez fort et large pour chacune de ses trois directions, à des fréquences voisines (Fig. 8).

Le formiate de Baryum ne présente aucune réflexion anormale, ce que confirme l'absence d'une absorption de la poudre.

Pour le formiate de Strontium dihydraté on observe une réflexion faible vers 640 cm^{-1} et une moyenne à la limite du domaine spectral étudié, vers 210 cm^{-1} (voir Fig. 10).

Ca (HCOO)₂

Li HCOO, H₂O

Pouvoir réflecteur

R

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

0,5

0

20

400

500

250

15

20

400

30

300

microns

40

250

Fig. 8

Les spectres les plus intéressants sont ceux du formiate de Lithium hydraté où l'on voit que l'absorption de la poudre vers 425 cm^{-1} (24 microns) peut être décomposée en plusieurs vibrations nettement séparées (Fig. 8).

4 - 1 - 2 - Région $600 - 2000\text{ cm}^{-1}$

Nous avons enregistré les différents spectres de réflexion avec un spectromètre à prismes et à réseaux construit au laboratoire (64 à 66). Des réseaux échelottes en montage FINKELSTEIN, travaillant dans le miroitement pour toutes les radiations, assurent une dispersion suffisante pour séparer les composants multiples des zones de réflexion sélective (Fig. 9 et 10).

De 600 à 1000 cm^{-1} le système dispersif utilisé était un réseau à 60 traits par mm, avec un pouvoir séparateur variant de $0,5$ à 3 cm^{-1} pour les fréquences les plus grandes.

Les formiates anhydres, de calcium et de baryum, possèdent un ou deux rayons restants, suivant les directions étudiées comme le laissait prévoir le spectre d'absorption de la poudre.

Les spectres du formiate de strontium dihydraté sont beaucoup plus riches. La vibration 716 cm^{-1} apparaît dans les trois directions tandis que celle à 758 cm^{-1} est absente suivant a. Le doublet $630 - 645\text{ cm}^{-1}$ se retrouve suivant b et moins nettement suivant a. L'élément le plus intéressant que nous apporte cette étude en lumière polarisée est sans aucun doute la séparation du doublet $851 - 877\text{ cm}^{-1}$. En effet ces deux vibrations apparaissent complètement distinctes, l'une suivant b et l'autre suivant a.

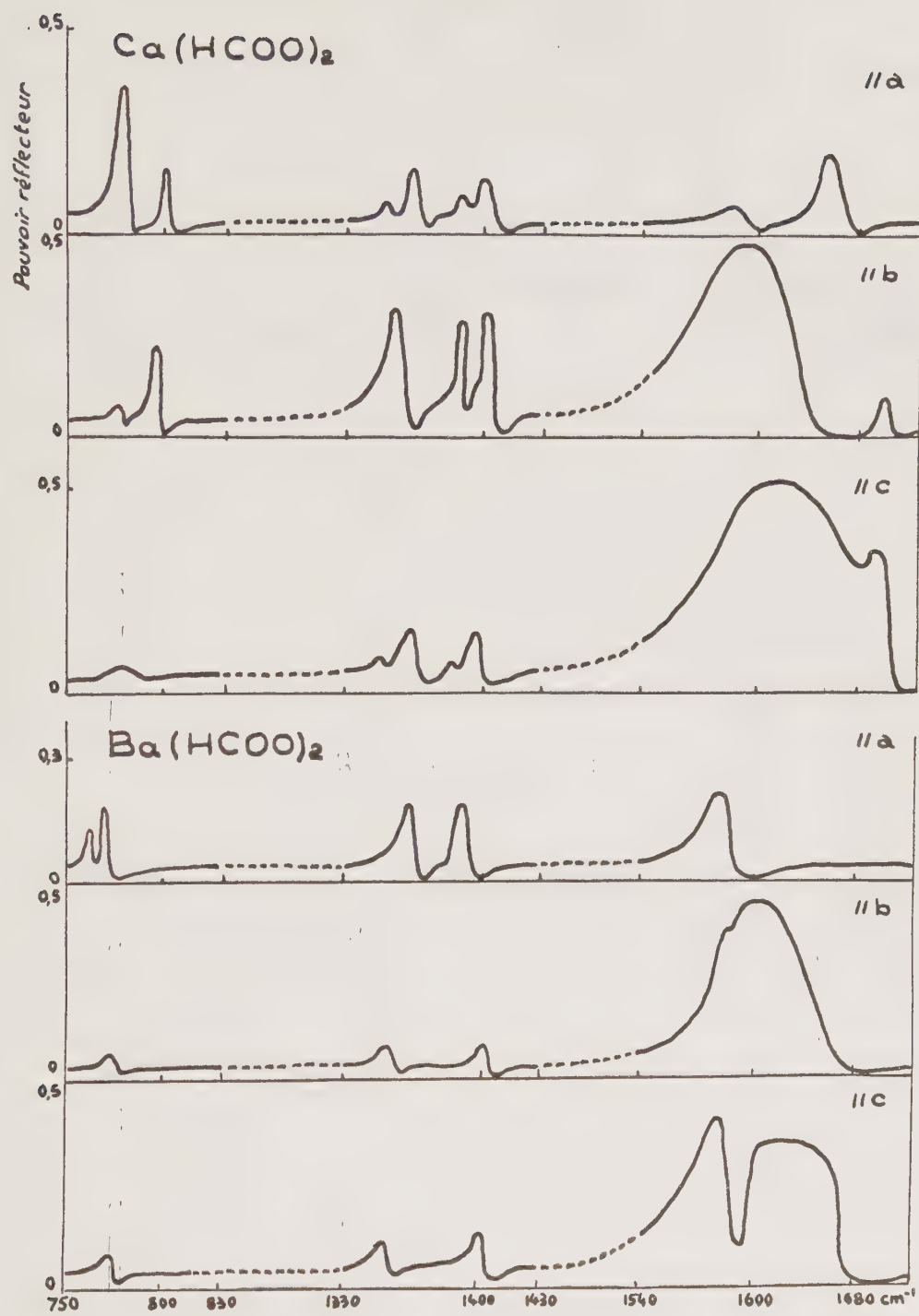


Fig. 9

Pouvoirs réflecteurs
 $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

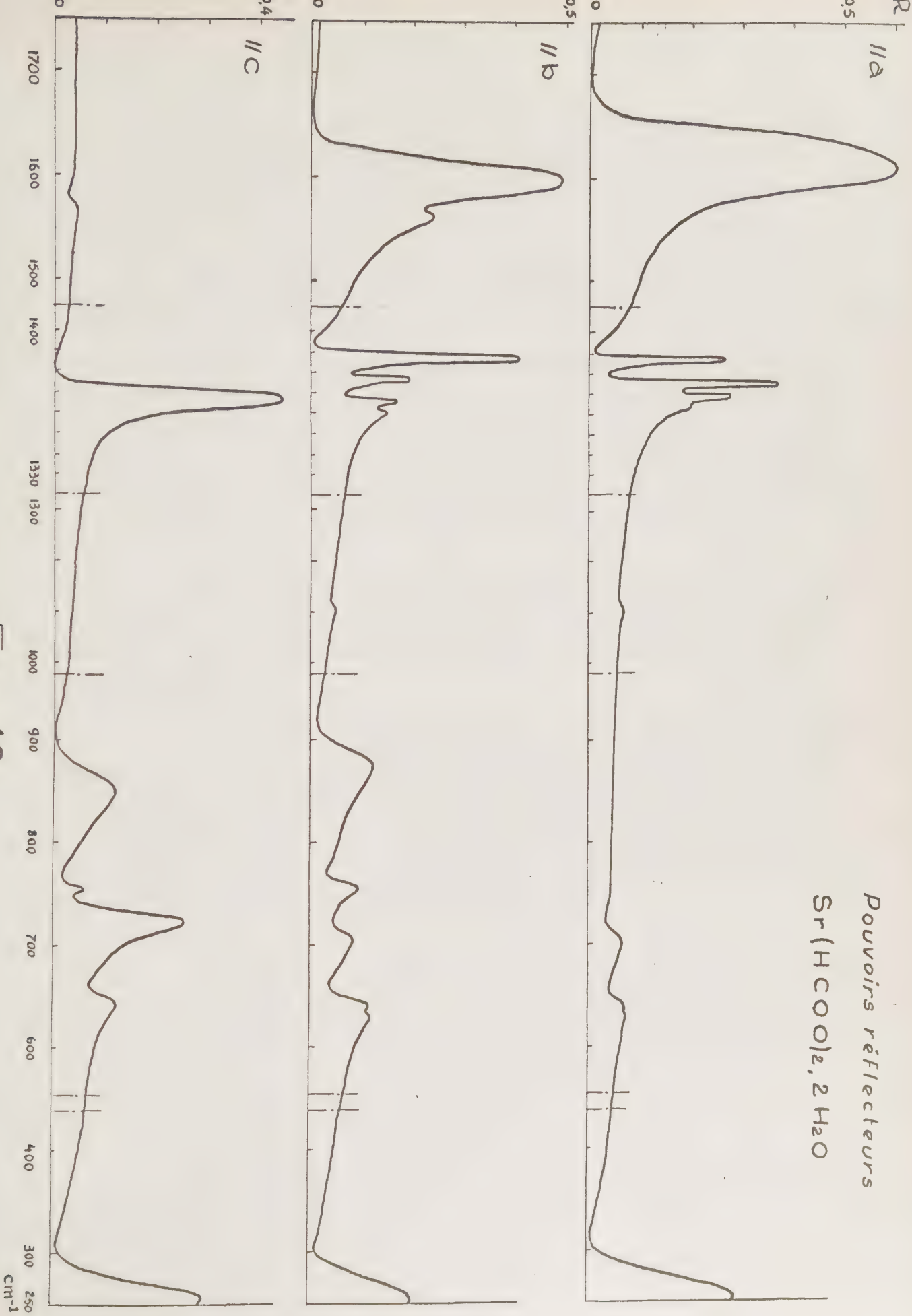


Fig. 10

De 1000 à 2000 cm^{-1} un réseau de 75 traits par mm constituait l'élément dispersif avec un pouvoir séparateur inférieur à 1 cm^{-1} jusqu'à 1400 cm^{-1} et ne dépassant pas 4 cm^{-1} jusqu'à 1700 cm^{-1} .

Deux régions de grande activité se manifestent, de 1330 à 1400 cm^{-1} d'une part et de 1500 à 1700 cm^{-1} d'autre part.

Dans la première nous avons observé de un à quatre rayons restants pouvant réfléchir à leur maximum 40 à 50 % de la lumière incidente. Nous pensons avoir atteint ici la séparation de toutes les vibrations d'une manière beaucoup plus nette que dans les études déjà entreprises sur les formiates, soit en infrarouge, soit en spectrométrie Raman.

Aux environs de 1600 cm^{-1} les rayons restants plus larges et de maximum plus haut que dans la région précédente semblent aussi parfois être dûs à deux oscillateurs de fréquences voisines.

Nous avons ainsi repéré quatre des vibrations fondamentales de l'ion formiate à des fréquences proches de celles observées dans le formiate de Sodium mais se distinguant de celles-ci par un dédoublement quasi général que nous estimons dû à la présence dans ces cristaux de deux ions HCOO^- non équivalents du point de vue cristallographique.

Nous avons en outre décelé avec le formiate de strontium dihydraté une variation du pouvoir réflecteur très faible, centrée à 1120 cm^{-1} correspondant à l'absorption difficilement observable vers 1100 cm^{-1} dans les spectres de poudres.

4 - 1 - 3 - Région 2000 - 3500 cm^{-1}

Pour l'étude dans cette région, nous avons utilisé un réseau à 80 traits par mm, de pouvoir séparateur variant de 1 à 6 cm^{-1} .



Le spectre de réflexion du formiate de strontium dihydraté (Fig. 11), comme d'ailleurs celui du formiate de lithium hydraté, présente une large zone de réflexion faible, inférieure à 0,1 où apparaissent les vibrations caractéristiques des corps hydratés. La vibration de valence C-H crée pour la direction c, une très typique anomalie de réflexion centrée sur 2850 cm^{-1} .

4 - 2 - SPECTRES D'ABSORPTION

Nous avons essayé d'obtenir des lames d'épaisseur réduite pour mesurer directement le spectre d'absorption de nos cristaux. Même avec des lames de 0,16 mm, taillées dans un monocristal de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, l'absorption au delà de 2,8 microns (en deça de 3500 cm^{-1}) est telle qu'on ne peut y discerner aucune structure.

Les figures 12 et 13 représentent les spectres d'absorption polarisée du formiate de calcium, de 1,9 à 2,55 microns (de 3900 à 5200 cm^{-1}). Pour chacune des directions principales du cristal on peut y dénombrer une quinzaine de vibrations au moins.

Les spectres de formiate de strontium dihydraté (Fig. 14 et 15) sont presque aussi riches. Si dans la région $4000 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ les spectres ont une complexité comparable pour les deux corps, il n'en est pas de même entre 4500 et 5000 cm^{-1} où le formiate de calcium ne possède que quelques bandes assez faibles alors que le formiate de strontium dihydraté montre une grande absorption formée principalement de deux ou trois vibrations auxquelles s'ajoutent des bandes plus faibles.

Avec des lames un peu plus épaisses (de l'ordre du millimètre) nous avons calculé le coefficient d'absorption du formiate de strontium dihydraté dans la région 1,4 - 1,9 micron ($5200 - 7200 \text{ cm}^{-1}$), où apparaissent quelques bandes faibles

//a

Pouvoirs réflecteurs

$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,1

0,05

//b

0,05

//c

0,1

0

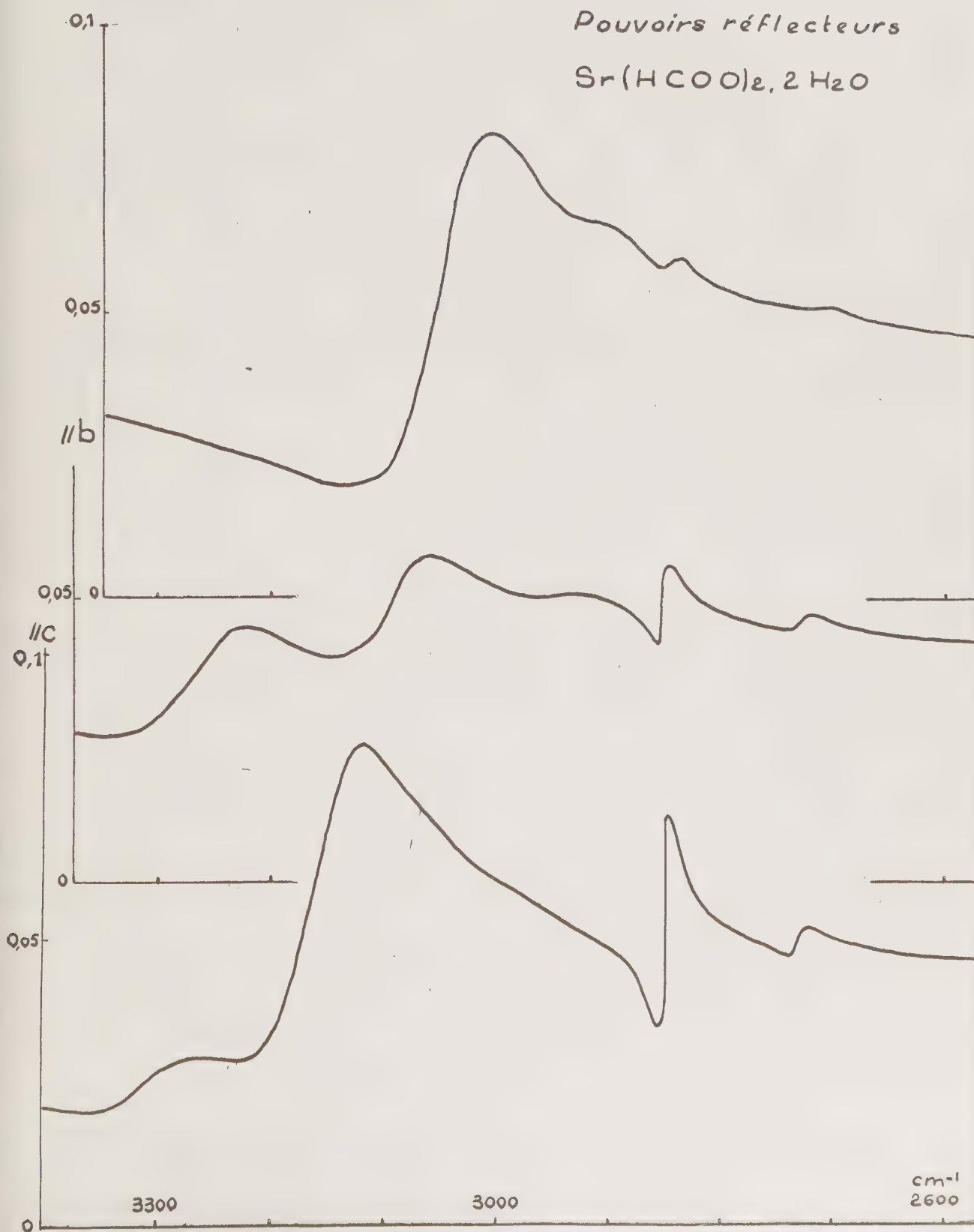
0,05

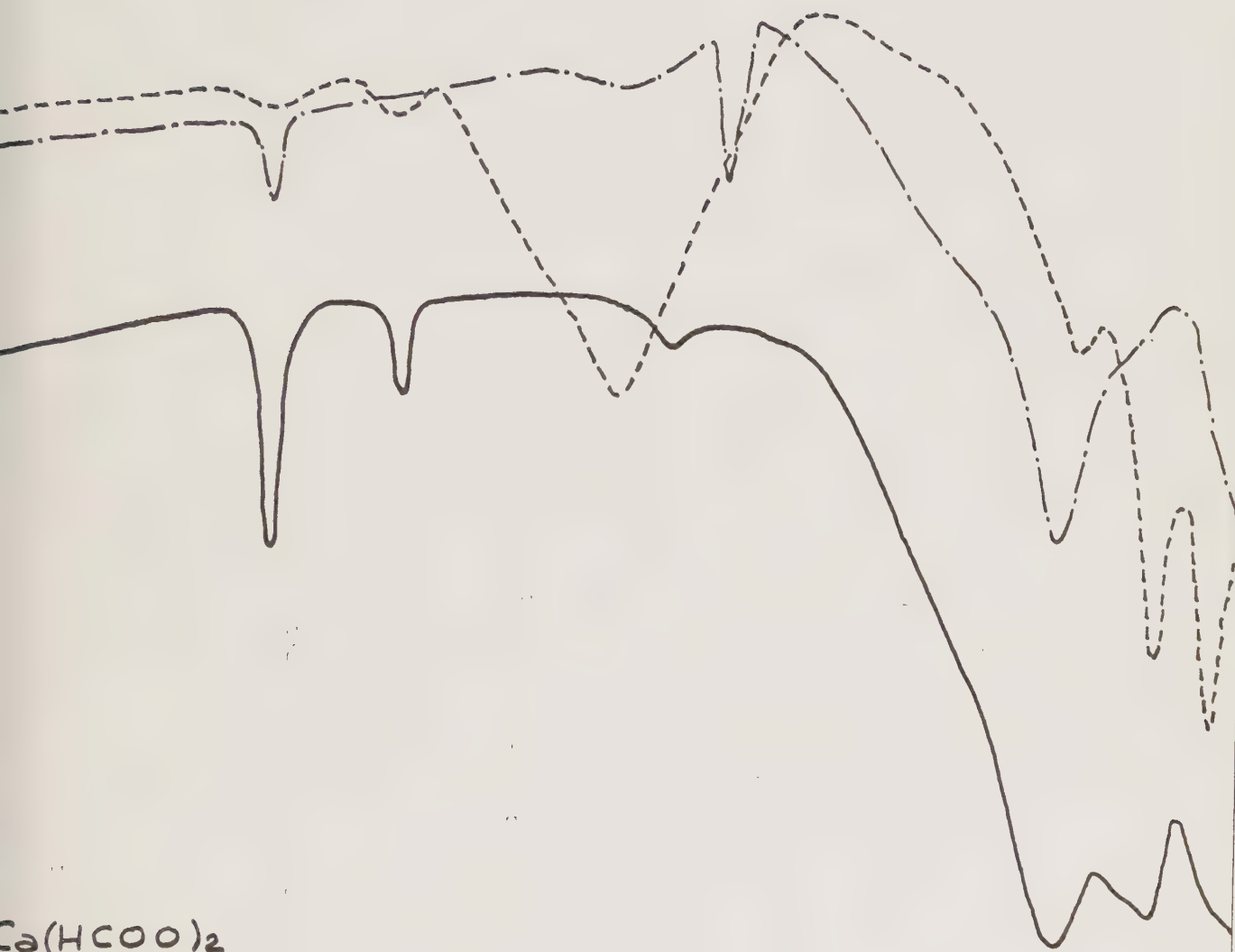
3300

3000

cm^{-1}
2600

Fig. 11





$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$
Lames 1,0mm
— vibr // a
- - - " b
- - - " c

5000

4500 cm^{-1}

2,0

Fig.12

2,1

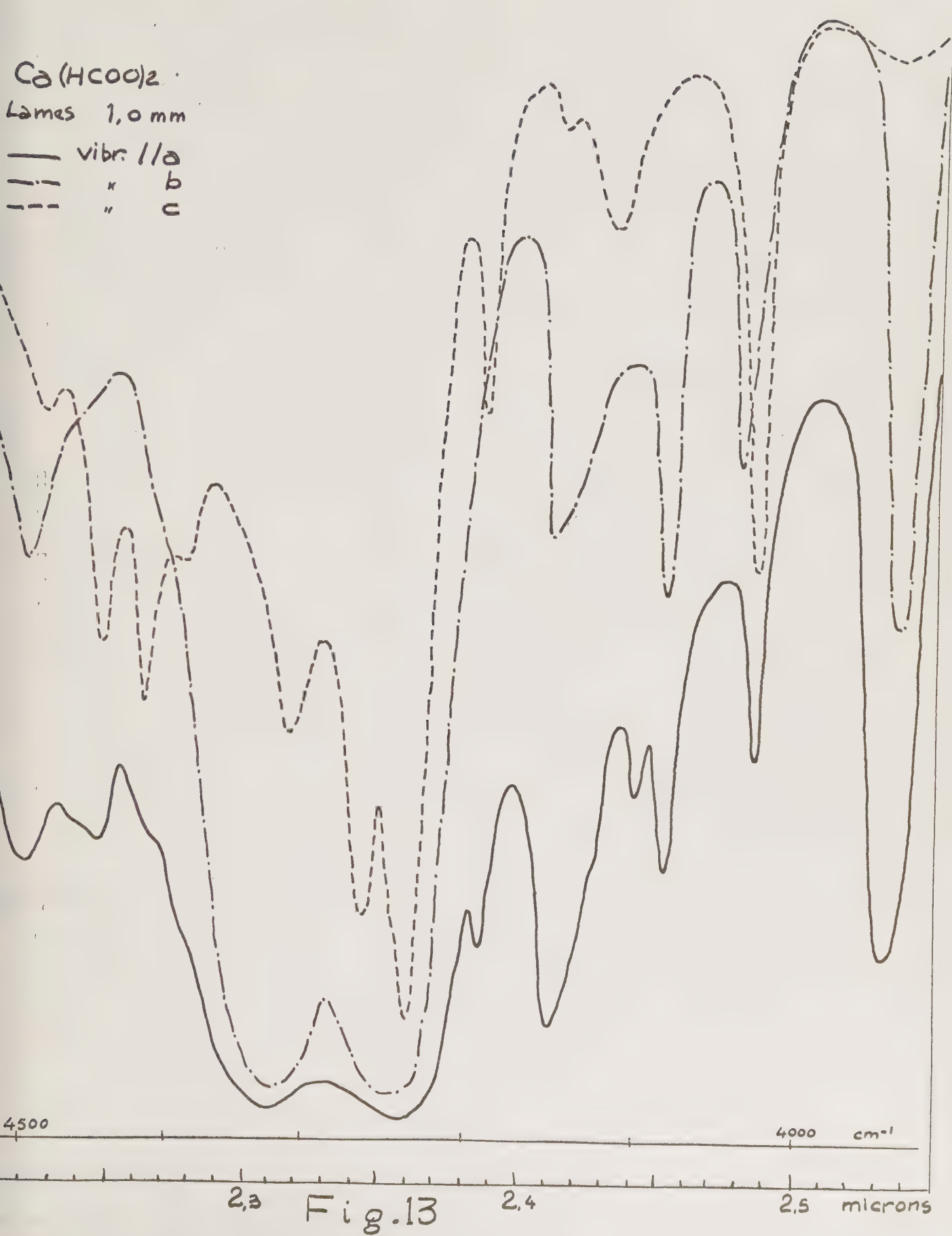
2,2

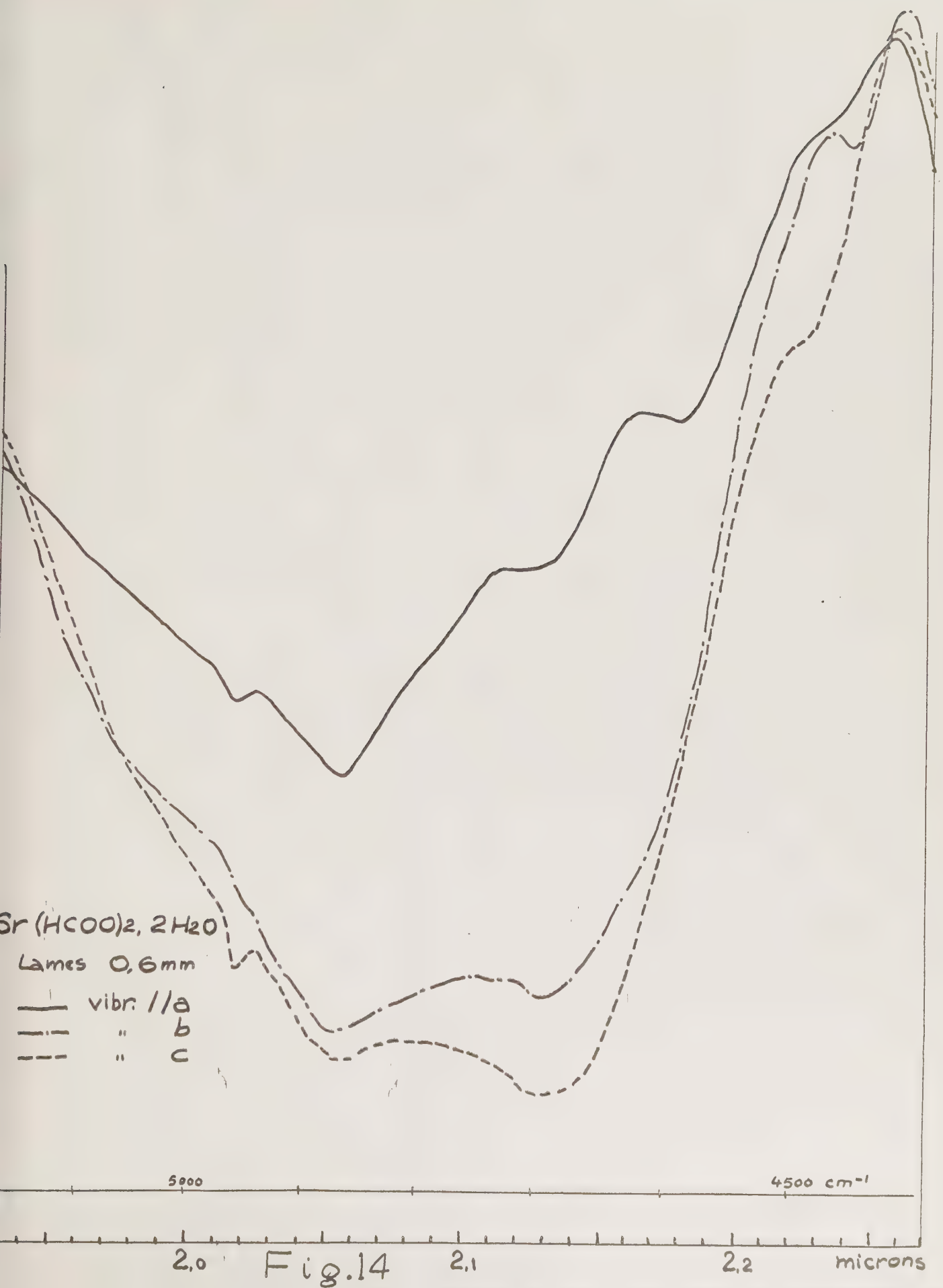
microns

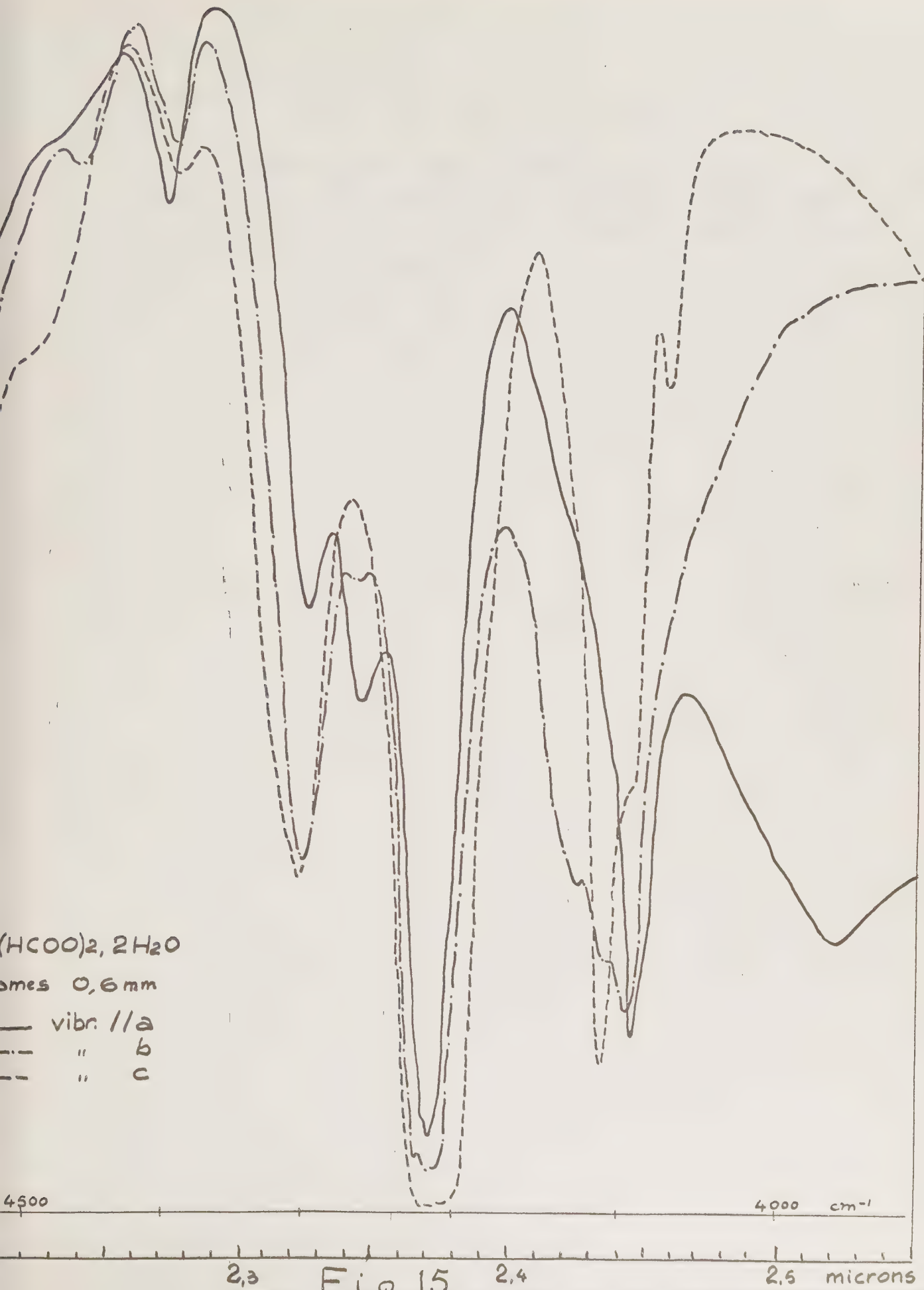
$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$

lames 1,0 mm

— vibr. // a
- - - " b
- . - " c







superposées à une bande assez large (Fig. 16).

Enfin nous devons signaler aussi une bande d'absorption faible à 1,22 micron (8200 cm^{-1}). Au delà le formiate de strontium dihydraté, sous une épaisseur de 2 mm ne présente pas d'absorption mesurable.

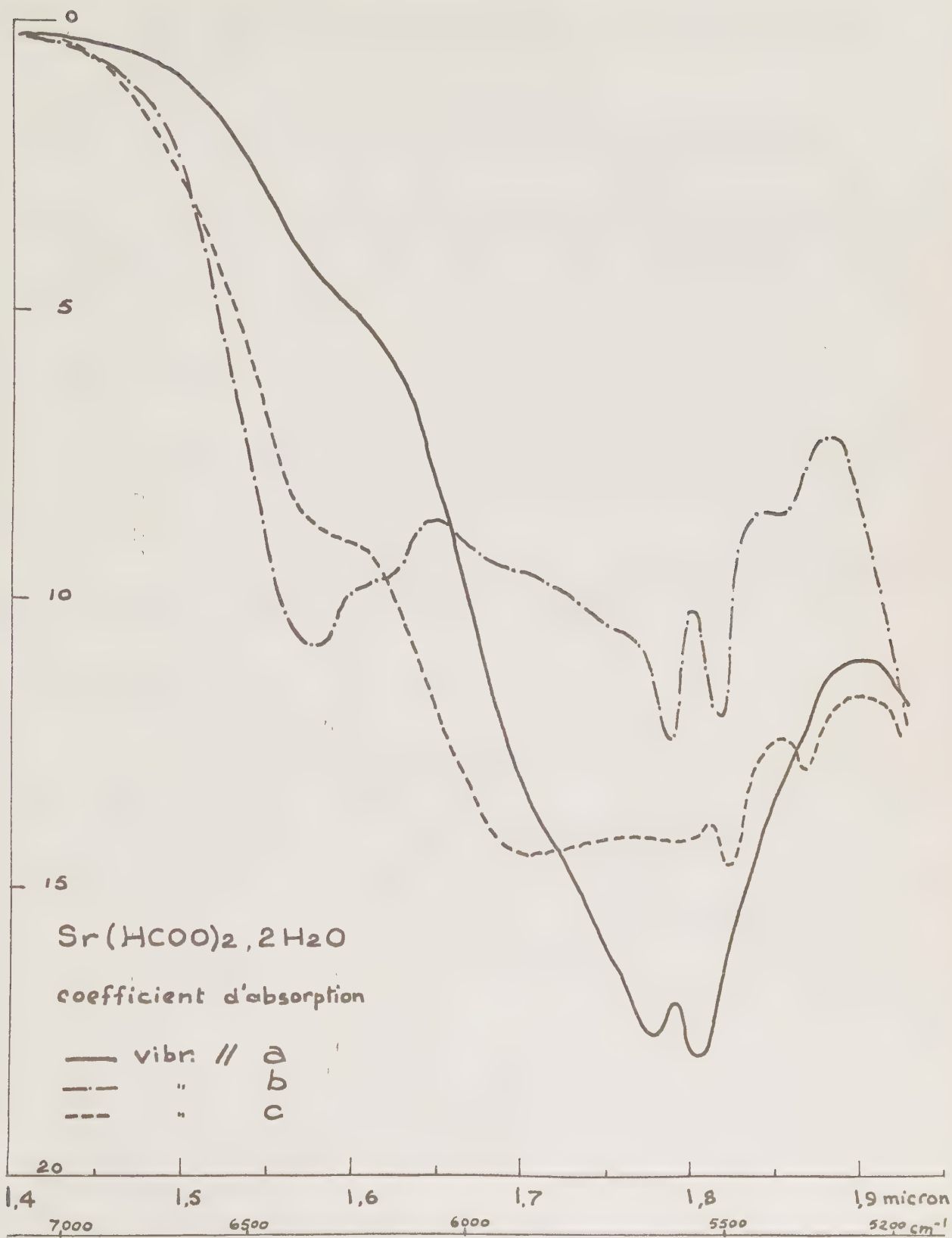


Fig.16

5 - INTERPRETATION DES SPECTRES DU FORMIATE DE STRONTIUM DIHYDRATE

5 - 1 - Dénombrement des modes normaux de vibration.

La maille d'un cristal de formiate de strontium dihydraté contient 4 molécules $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ soit $M = 60$ atomes. On doit donc s'attendre à trouver pour le cristal

$$3 M - 3 = 177$$

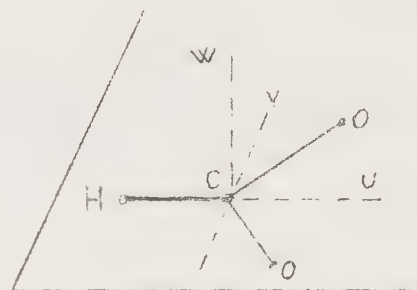
modes normaux de vibration .

Les théories de HORNIG (67), de WINSTON et HALFORD (68) ne peuvent pas être appliquées ici car le réseau ne possède aucun élément de symétrie vraie, c'est-à-dire aucun site.

Nous nous limiterons donc au dénombrement de ces modes en utilisant les tableaux de MATHIEU (69).

ION HCOO^-

L'ion formiate est plan et admet un axe de symétrie U d'ordre 2 passant par C et H , ainsi que 2 plans de symétrie, l'un UV contenant l'ion et l'autre UW perpendiculaire à ce dernier suivant CH .



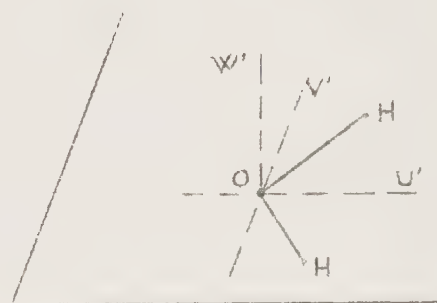
La symétrie propre de l'ion est du groupe $m m 2$ ou C_{2v} . Un ion à l'état libre possède $3 N - 6$ soit 6 vibrations internes auxquelles doivent s'ajouter, lorsqu'il est dans le cristal, 3 oscillations de rotation gérée ou librations et 3 translations.

Ces vibrations définies par leur caractère symétrique ou antisymétrique par rapport aux éléments de symétrie de l'ion se répartissent comme suit :

Type	U	UV	UW	VIBRATIONS			Règles de Sélection
				Inter- nes	Rota- tions	Trans lat.	
a_1	+ 1	+ 1	+ 1	3		Tu	Mu
a_2	+ 1	- 1	- 1		Ru		Inactive
b_1	- 1	+ 1	- 1	2	Rw	Tv	Mv
b_2	- 1	- 1	+ 1	1	Rv	Tw	Mw

Molécule H_2O

La molécule d'eau a la même symétrie que l'ion formiate. Elle possède 3 N soit 9 mouvements dont 3 rotations et 3 translations, que l'on peut définir comme pour $HCOO^-$



Type	U'	U'V'	U'W'	VIBRATIONS			Règle de sélection
				Inter- nes	Rota- tions	Trans lat.	
a_1	+ 1	+ 1	+ 1	2		Tu'	Mu'
a_2	+ 1	- 1	- 1		Ru'		Inactive
b_1	- 1	+ 1	- 1	1	Rw'	Tv'	Mv'
b_2	- 1	- 1	+ 1		Rv'	Tw'	Mw'

Ion Sr^{++}

L'ion strontium étant punctiforme ne peut présenter que 3 mouvements de translation.

Cristal

Dans le cristal de symétrie $P 2_1 2_1 2_1$ chaque vibration d'un motif élémentaire fait apparaître quatre modes normaux suivant les relations de phases qui existent entre les mouvements des quatre groupements atomiques équivalents du point de vue cristallographique. Ces quatre modes sont singularisés par leur caractère symétrique ou antisymétrique par rapport aux trois axes binaires $X (// a)$, $Y (// b)$ et $Z (// c)$ du réseau.

On peut synthétiser ainsi le dénombrement des modes normaux de vibrations par le tableau IV, en distinguant les deux ions formiates et les deux molécules d'eau du motif.

Nous avons schématisé dans les figures 17 - 18 et 18 a les 60 modes de vibrations internes et de rotations de l'ion HCOO^{I} et de la molécule $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$. Il va sans dire que les modes de HCOO^{II} et de $\text{H}_2\text{O}^{\text{II}}$ sont les mêmes que ceux-là.

T A B L E A U IV

	X	Y	Z	Vibr.		Internes		Rotations		Vibr.		Internes		Rotations		Trans- lation	To- tal	Règles de Sélection I R
				HCOC ^I	HCOC ^{II}	HCOC ^I	HCOC ^{II}	H ₂ O ^I	H ₂ O ^{II}	H ₂ O ^I	H ₂ O ^{II}							
A ₁	+1	+1	+1	6 V _{1i} V _{3i} V _{5i}	6 V _{2i} V _{4i} V _{6i}	6 V _{1i} V _{3i} V _{5i}	6 V _{2i} V _{4i} V _{6i}	3 V _{7i} V _{8i} V _{9i}	3 V _{7i} V _{8i} V _{9i}	3 V _{10i} V _{11i} V _{12i}	3 V _{10i} V _{11i} V _{12i}	3 V _{13i} V _{14i} V _{15i}	3 V _{13i} V _{14i} V _{15i}	15 (6+6+3)	45	Inactive		
B ₁	+1	-1	-1	6 V _{1x} V _{3x} V _{5x}	6 V _{2x} V _{4x} V _{6x}	6 V _{1x} V _{3x} V _{5x}	6 V _{2x} V _{4x} V _{6x}	3 V _{7x} V _{8x} V _{9x}	3 V _{7x} V _{8x} V _{9x}	3 V _{10x} V _{11x} V _{12x}	3 V _{10x} V _{11x} V _{12x}	3 V _{13x} V _{14x} V _{15x}	3 V _{13x} V _{14x} V _{15x}	14 (6+6+3-1)	40	Mx		
B ₂	-1	+1	-1	6 V _{1y} V _{3y} V _{5y}	6 V _{2y} V _{4y} V _{6y}	6 V _{1y} V _{3y} V _{5y}	6 V _{2y} V _{4y} V _{6y}	3 V _{7y} V _{8y} V _{9y}	3 V _{7y} V _{8y} V _{9y}	3 V _{10y} V _{11y} V _{12y}	3 V _{10y} V _{11y} V _{12y}	3 V _{13y} V _{14y} V _{15y}	3 V _{13y} V _{14y} V _{15y}	14 (6+6+3-1)	40	My		
B ₃	-1	-1	+1	6 V _{1z} V _{3z} V _{5z}	6 V _{2z} V _{4z} V _{6z}	6 V _{1z} V _{3z} V _{5z}	6 V _{2z} V _{4z} V _{6z}	3 V _{7z} V _{8z} V _{9z}	3 V _{7z} V _{8z} V _{9z}	3 V _{10z} V _{11z} V _{12z}	3 V _{10z} V _{11z} V _{12z}	3 V _{13z} V _{14z} V _{15z}	3 V _{13z} V _{14z} V _{15z}	14 (6+6+3-1)	44	Mz		
177																		

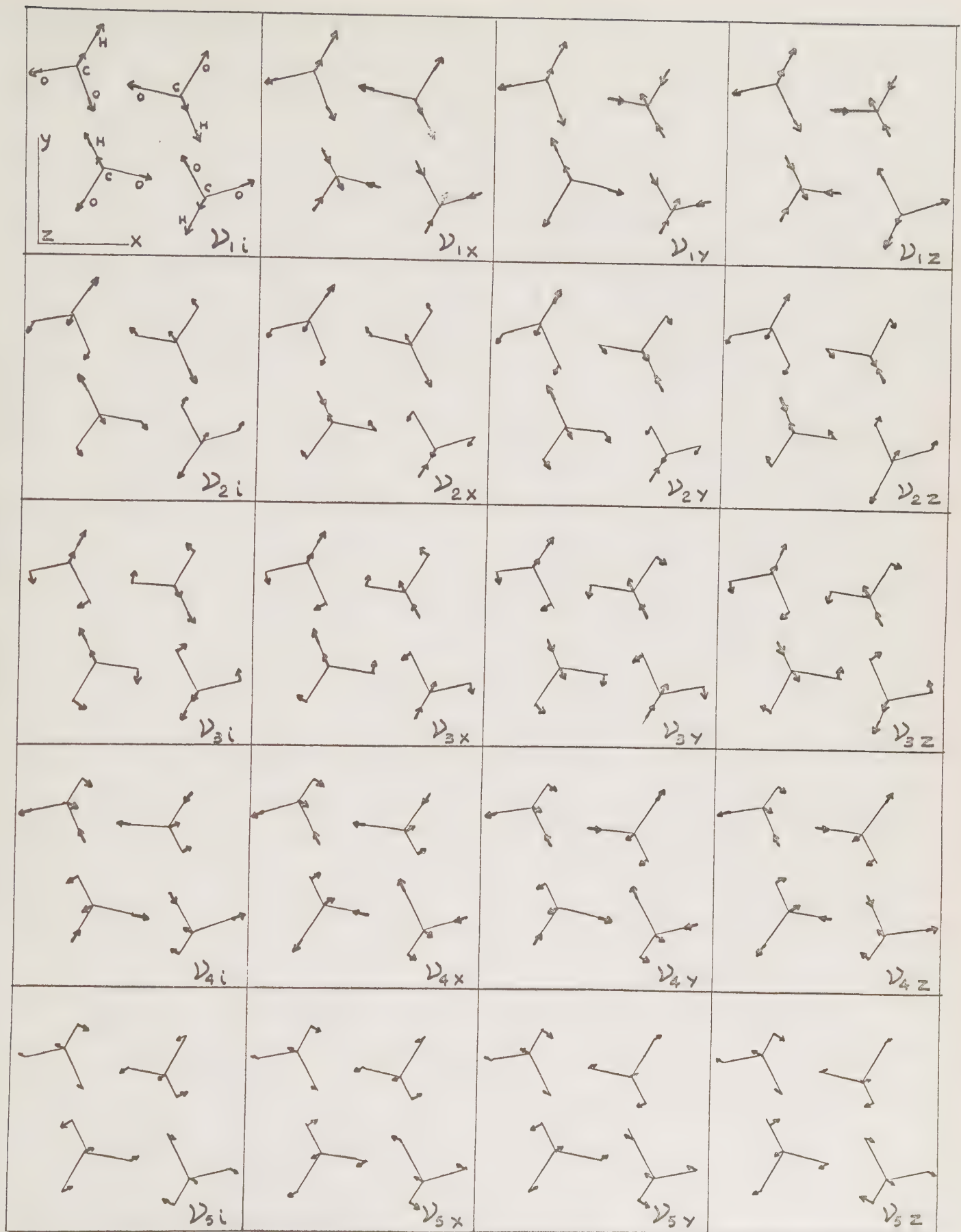


Fig. 17

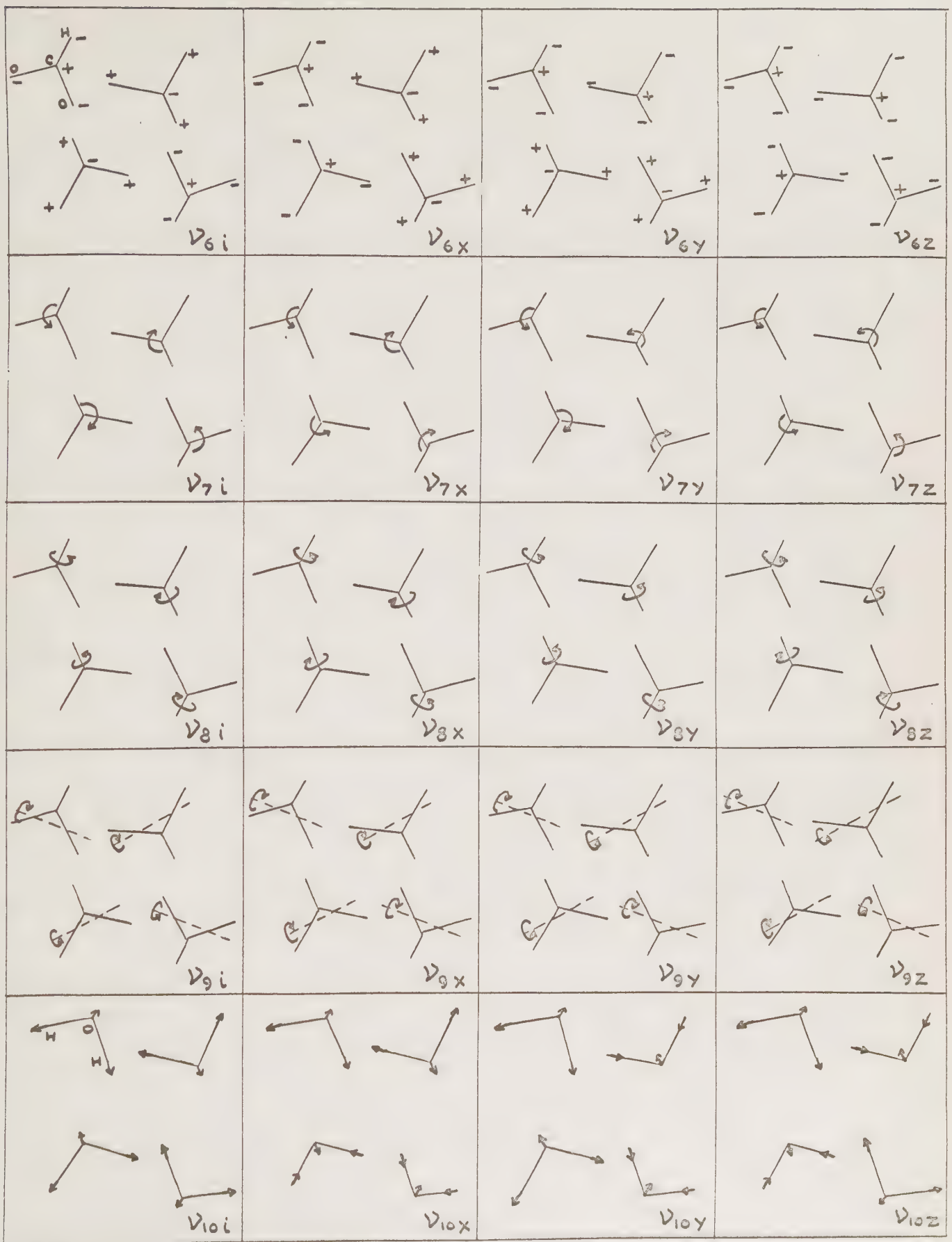


Fig. 18



Fig. 18a

5 - 2 - Vibrations fondamentales des ions formiates.

- Vibrations internes.

Nos observations sur les formiates nous amènent à faire les attributions suivantes, justifiées par les considérations des types de symétrie et en accord avec les travaux antérieurs sur le formiate de sodium.

Toutes les vibrations de type a_1 entraînent une variation des moments électriques des ions parallèlement aux bissectrices des angles OCO . Les effets que nous observons, à savoir les variations du pouvoir réflecteur, sont approximativement proportionnels aux carrés de ces variations de moments électriques. On doit donc retrouver pour ces vibrations les mêmes relations d'intensité entre les trois modes actifs B_1 , B_2 et B_3 qui en découlent, c'est bien ce que nous observons : les modes B_3 sont plus intenses que les modes B_1 et B_2 à peu près équivalents

Type	Vibrations	Région cm^{-1}	B_1	B_2	B_3
a_1	ν_1 valence symétrique	1365-1370	f	f	F
	ν_2 valence CH	2850	f	f	m
	ν_3 déformation symétrique	710-720	f	f	F
b_1	ν_4 valence antisymétrique	1600-1620	F	F	tf ?
	ν_5 déformation CH dans le plan	1377-1387	m	m	o
b_2	ν_6 déformation CH hors du plan	1120	tf	tf	o

Pour les vibrations du type b_1 la variation des moments électriques a lieu parallèlement aux directions $\text{O} - \text{O}$. Les modes B_1 et B_2 ont des intensités voisines et assez fortes alors que les modes B_3 n'apparaissent pas ou très faiblement.

On a seulement pu observer les modes B_1 et B_2 de ν_6 . Ils correspondent à des variations très faibles du pouvoir réflecteur, de l'ordre de 0,5 %.

L'attribution des vibrations ν_1 et ν_5 qui furent parfois mal séparées ou pas du tout a été longtemps ambiguë (voir Tableau I). Nous retrouvons ici comme FONTEYNE (36) et autres pour le formiate de sodium que les vibrations ν_1 ont des fréquences plus faibles que les vibrations ν_5 .

L'étude quantitative des spectres de réflexion (chapitre II) nous a permis de déterminer les fréquences propres de ces modes normaux de vibrations internes (Tableau V).

Pour les vibrations ν_1 , ν_4 et ν_5 les modes dus aux deux ions HCOO^- apparaissent séparés. Les calculs d'intensité d'oscillateurs nous autorisent les attributions dans ces dédoublements. Il semblerait d'après la loi de LEHMANN (70) que l'on doive plutôt choisir $\nu_{4y} = 1584 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu'_{4y} = 1563 \text{ cm}^{-1}$ mais les écarts de fréquences ne sont pas suffisants pour imposer cette option.

Vibrations externes.

Voir plus loin le paragraphe 5 - 6.

5 - 3 - Vibrations de combinaisons et harmoniques des ions formiates.

D'après les conclusions de GRIBOV (71) sur l'intensité des vibrations de combinaisons et d'harmoniques nous pouvons prévoir lesquelles de ces vibrations possèdent une intensité qui peut ne pas être nulle.

Fréquences propres des modes normaux de vibrations internes des ions
 HCOO^- , actifs en infrarouge et observés dans $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

E_1		B_2		B_3	
ν_{1x}	1365	ν_{1y}	1361	ν_{1z}	1363
ν'_{1x}	1369,5	ν'_{1y}	1367	ν'_{1z}	
ν_{2x}	2850	ν_{2y}	2850	ν_{2z}	2850
ν'_{2x}		ν'_{2y}		ν'_{2z}	
ν_{3x}	710	ν_{3y}	710	ν_{3z}	719
ν'_{3x}		ν'_{3y}		ν'_{3z}	
ν_{4x}	1596	ν_{4y}	1563	ν_{4z}	1570
ν'_{4x}		ν'_{4y}	1584	ν'_{4z}	
ν_{5x}	1375	ν_{5y}	1378	ν_{5z}	non observé
ν'_{5x}	1386	ν'_{5y}	1386	ν'_{5z}	
ν_{6x}	1120	ν_{6y}	1120	ν_{6z}	non observé
ν'_{6x}		ν'_{6y}		ν'_{6z}	

- Toutes les vibrations harmoniques peuvent apparaître
- seules peuvent être observées les vibrations de combinaisons de l'une ou l'autre des formes suivantes :

$$h \nu_2 + K \nu_3 + l \nu_4$$

$$h' \nu_2 + K' \nu_5 + l' \nu_6$$

les h K l étant des nombres entiers.

Toutes ces vibrations ont des effets beaucoup plus faibles que les vibrations fondamentales et très peu entraînent une variation du pouvoir réflecteur appréciable. On peut par contre les déceler par les spectres de transmission dans les régions où l'absorption du cristal n'est pas trop forte. Nous avons consigné dans le tableau VI toutes les vibrations de combinaisons et d'harmoniques, telles que $h + K + l \leq 4$, en indiquant leurs fréquences calculées, sans tenir compte des coefficients d'anharmonicité, et leurs fréquences observées (Fig. 6 - 11 - 14 - 15 et 16). La plupart des vibrations que nous n'avons pu repérer sont situées dans des régions de forte absorption des molécules d'eau.

5 - 4 - Vibrations fondamentales des molécules H_2O

Dans les spectres de 500 à 3500 cm^{-1} on doit observer les 5 modes normaux de vibrations des molécules d'eau, soit :

type a_1	ν_{10}	valence symétrique
..	ν_{11}	déformation symétrique
type b_1	ν_{12}	valence antisymétrique
	ν_{13}	rotation dans le plan ("rocking")
type b_2	ν_{14}	balancement ("wagging")

TABLEAU VI

- 30 -

h+k+1		Ty- pe	Calc.	Observ.	h+k+1		Ty- pe	Calc.	Observ.
2	$2v_3$	a_1	1420-1440	non obser- vable	2	$v_2 + v_6$	b_2	3970	3965
2	$v_1 + v_3$	a_1	2071-2090	"	3	$3v_1$	a_1	4083-4110	4070-4090
2	$2v_6$	a_1	2240	"	3	$3v_5$	b_1	4125-4158	4105
3	$3v_3$	a_1	2130-2160	"	4	$2v_1 + 2v_3$	a_1	4142-4181	4130
2	$v_3 + v_4$	b_1	2273-2316	"	2	$v_2 + v_5$	b_1	4225-4236	4200
2	$v_5 + v_6$	a_2	2495-2506	Inactive	3	$2v_1 + v_4$	b_1	4285-4336	4270-4310
2	$2v_1$	a_1	2722-2740		4	$v_1 + 2v_3 + v_4$	b_1	4344-4406	4400
2	$2v_5$	a_1	2750-2772	2720-2730	4	$4v_6$	a_1	4480	4480
3	$v_1 + 2v_3$	a_1	2761-2810		3	$v_1 + 2v_4$	a_1	4487-4562	4460-4495
4	$4v_3$	a_1	2840-2860		4	$2v_3 + 2v_4$	a_1	4546-4632	4595
2	$v_1 + v_4$	b_1	2924-2966	2920-2950	3	$3v_4$	b_1	4689-4788	-
3	$2v_3 + v_4$	b_1	2983-3036		4	$v_5 + 3v_6$	a_2	4735-4746	Inactive
2	$2v_4$	a_1	3126-3192	3100	4	$3v_1 + v_3$	a_1	4793-4830	
3	$3v_6$	b_2	3360	non obs.	4	$2v_5 + 2v_6$	a_1	4990-5012	4960
3	$v_1 + v_3$	a_1	3432-3460	"	4	$2v_1 + v_3 + v_4$	b_1	5095-5056	
4	$v_1 + 3v_3$	a_1	3491-3530	"	3	$v_2 + 2v_6$	a_1	5090	5020
3	$v_5 + 2v_6$	b_1	3615-3626	"	4	$v_1 + v_3 + 2v_4$	a_1	5197-5282	
3	$v_1 + v_3 + v_4$	b_1	3624-3686	"	4	$3v_5 + v_6$	a_2	5245-5278	Inactive
4	$3v_3 + v_4$	b_1	3693-3756	"	3	$v_2 + v_5 + v_6$	a_2	5345-5356	"
3	$v_3 + 2v_4$	a_1	3836-3912	"	4	$v_3 + 3v_4$	b_1	5399-5508	5350
3	$2v_5 + v_6$	b_2	3870-3892	"	4	$4v_1$	a_1	5444-5480	5400

h+k.l		Type	Calc.	Observ.
4	$4v_5$	a_1	5500-5544	non séparable
3	$v_1 + 2v_5$	a_1	5600-5622	5530-5500
4	$3v_1 + v_4$	b_1	5646-5706	non séparable
2	$2v_2$	a_1	5700	5630
4	$2v_1 + 2v_4$	a_1	5848-5932	non séparable
4	$v_1 + 3v_4$	b_1	6050-6158	"
4	$v_2 + 3v_6$	b_2	6210	"
4	$4v_4$	a_1	6322-6384	"
4	$v_2+v_5+2v_6$	b_1	6464-6476	"
4	$v_2+2v_5+v_6$	b_2	6720-6742	"
3	$2v_2 + v_6$	b_2	6820	"
4	$v_2 + 3v_5$	b_1	6975-7008	"
3	$2v_2 + v_5$	b_1	7075-7086	"
4	$2v_2 + 2v_6$	a_1	7940	"
4	$2v_2+v_5+v_6$	a_2	8195-8206	Inactive
4	$2v_2 + 2v_5$	a_1	8450-8472	
3	$3v_2$	a_1	8550	8200
4	$3v_2 + v_6$	b_2	9670	
4	$3v_2 + v_5$	b_1	9925-9936	
4	$4v_2$	a_1	11400	

L'étude quantitative des spectres de réflexion et les mesures sur les spectres de composés deutérés nous ont permis de déterminer les fréquences de ces modes pour lesquels nous proposons les attributions suivantes :

	B_1		B_2		B_3	
H_2O^I	ν_{10x}	3030-3005 ¹ -2992 ²	ν_{10y}	3005 ²	ν_{10z}	3015 ¹
	ν_{11x}	(1560)	ν_{11y}	(1560)	ν_{11z}	(1560)
	ν_{12x}		ν_{12y}	3090-3085 ²	ν_{12z}	
	ν_{13x}	860 ^I	ν_{13y}	874 ¹	ν_{13z}	851-862 ¹
	ν_{14x}	630-659 ¹ -660 ²	ν_{14y}	630-657 ²	ν_{14z}	661 ¹
H_2O^{II}	ν'_{10x}		ν'_{10y}		ν'_{10z}	3140-3110 ¹
	ν'_{11x}	(1655)	ν'_{11y}	(1655)	ν'_{11z}	(1655)
	ν'_{12x}		ν'_{12y}	3260-3230 ²	ν'_{12z}	
	ν'_{13x}	891 ¹	ν'_{13y}	877-887 ¹	ν'_{13z}	
	ν'_{14x}	645-666 ¹ -667 ²	ν'_{14y}	645-667 ²	ν'_{14z}	647-666 ¹

Valeurs sans indices : observées à 300° K

Valeurs avec indice 1 : observées à 11° K

Valeurs avec indice 2 : observées à 7° K

Les vibrations ν_{11} n'ont pu être décelées dans les spectres de réflexion ni dans les spectres de poudres sauf peut-être par un élargissement des bandes dues aux vibrations ν_4 des ions formiates. Les valeurs 1560 et 1655 et 1655 cm^{-1} ont été déduites des fréquences 1153 et 1226 cm^{-1}

apparues dans les spectres des composés deutérés et multipliées par 1,35. Ce rapport ne s'applique en toute rigueur qu'aux fréquences des vibrations à l'état fondamental et les valeurs 1560 et 1655 cm^{-1} ne peuvent être qu'approximatives.

Pour distinguer les modes ν_{13} et ν_{14} nous avons calculé les rapports théoriques $\rho = \nu_{\text{H}_2\text{O}} / \nu_{\text{D}_2\text{O}}$

soit :

$$\text{pour } \nu_{13} \quad \rho = 1,40$$

$$\nu_{14} \quad \rho = 1,34$$

avec nos attributions nous trouvons :

$$\text{pour } \nu_{13} \quad \rho = 1,40$$

$$\nu'_{13} \quad \rho = 1,38$$

$$\nu_{14} \quad \rho = 1,17$$

$$\nu'_{14} \quad \rho = 1,19$$

Ces rapports n'étant pas calculés avec les fréquences de l'état fondamental, ne peuvent être supérieurs aux valeurs théoriques et justifient nos attributions.

5 - 5 - Vibrations de combinaisons et harmoniques des molécules H_2O

Les contours des bandes dues aux vibrations de combinaisons ou d'harmoniques des molécules d'eau sont trop peu distincts pour qu'il y soit possible de séparer les diverses vibrations qui y contribuent. Nous pouvons cependant indiquer les régions du spectre où se manifestent de telles vibrations (Fig. 14 et 16).

	$\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$	$\text{H}_2\text{O}^{\text{II}}$
$2 \nu_{11}$	?	3310
$\nu_{10} + \nu_{11}$ $\nu_{12} + \nu_{11}$	4580 - 4650	4800 - 4900
$2 \nu_{10}$ $2 \nu_{12}$ $\nu_{10} + 2 \nu_{11}$ $\nu_{12} + 2 \nu_{11}$	5800 - 6100	6100 - 6400

5 - 6 - Vibrations externes

A la limite de notre domaine expérimental nous avons observé en réflexion trois vibrations assez fortes

$$B_1 = 253 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_2 = 253 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_3 = 249 \text{ cm}^{-1}$$

dont la fréquence semblerait être liée à la masse de l'ion métallique (voir page 12).

Les très faibles absorptions à 345 et 435 cm^{-1} (Fig. 4) ne donnent pas lieu à des variations du pouvoir réflecteur décelables.

Il a été mis en évidence d'autre part (16) (66) dans le spectre de diffusion Raman d'un cristal de formiate de strontium dihydraté d'assez nombreuses raies dans le domaine spectral de vibrations externes. Les principales fréquences outre celle de 249 cm^{-1} que nous avons pu atteindre, sont les suivantes :

214 cm^{-1} (forte)	171 cm^{-1} (forte)	149 cm^{-1}	132 cm^{-1}
117 cm^{-1} (forte)	87 cm^{-1} (forte)	66 cm^{-1}	

6 - SPECTRES DE REFLEXION DU $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ A BASSE TEMPERATURE

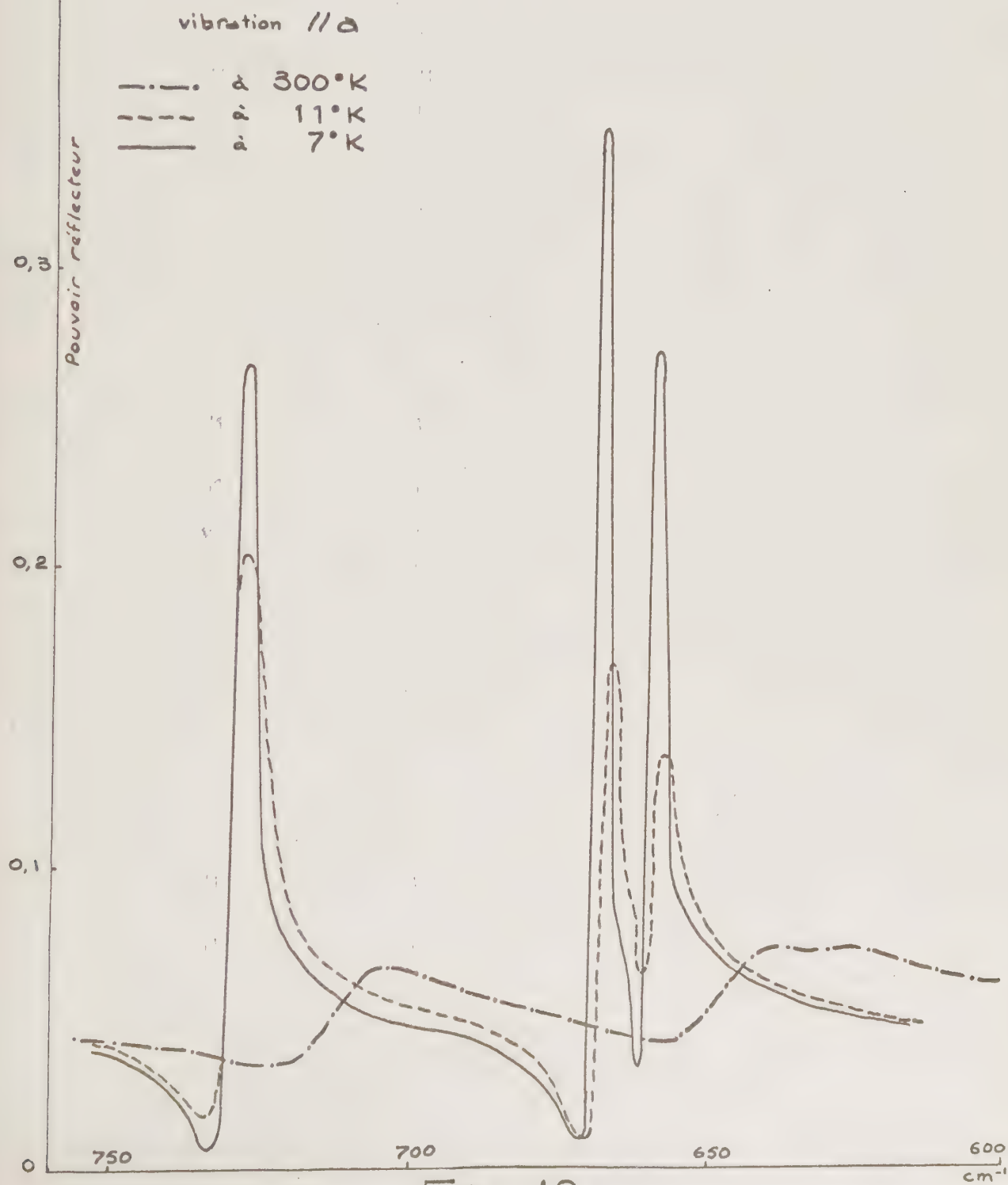
Nous avons abordé l'étude de l'influence de la température sur les spectres du formiate de strontium dihydraté en mesurant la réflexion à très basse température. Nous avons pour cela opéré sur un spectromètre construit au laboratoire (72) (73) et auquel a été adapté un polycryostat mobile permettant les différents réglages en position et en direction de l'échantillon (74).

En utilisant l'hélium liquide comme liquide cryogénique, des températures de 7° K et de 11° K ont pu être atteintes pour le support sur lequel était appliquée la lame cristalline.

L'intérêt de ces premières mesures est d'avoir pu constater entre autre :

- le dédoublement très net de bandes qui paraissaient uniques, par exemple ν_{14z} vers 650 cm^{-1} (Fig. 21)
- la séparation totale de bandes voisines, en particulier pour ν_{14} et ν'_{14} vers 650 cm^{-1} (Fig. 19 et 20)

Spectres de réflexion de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Spectres de réflexion de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

vibration // b

— · — · à 300°K
— — — à 7°K

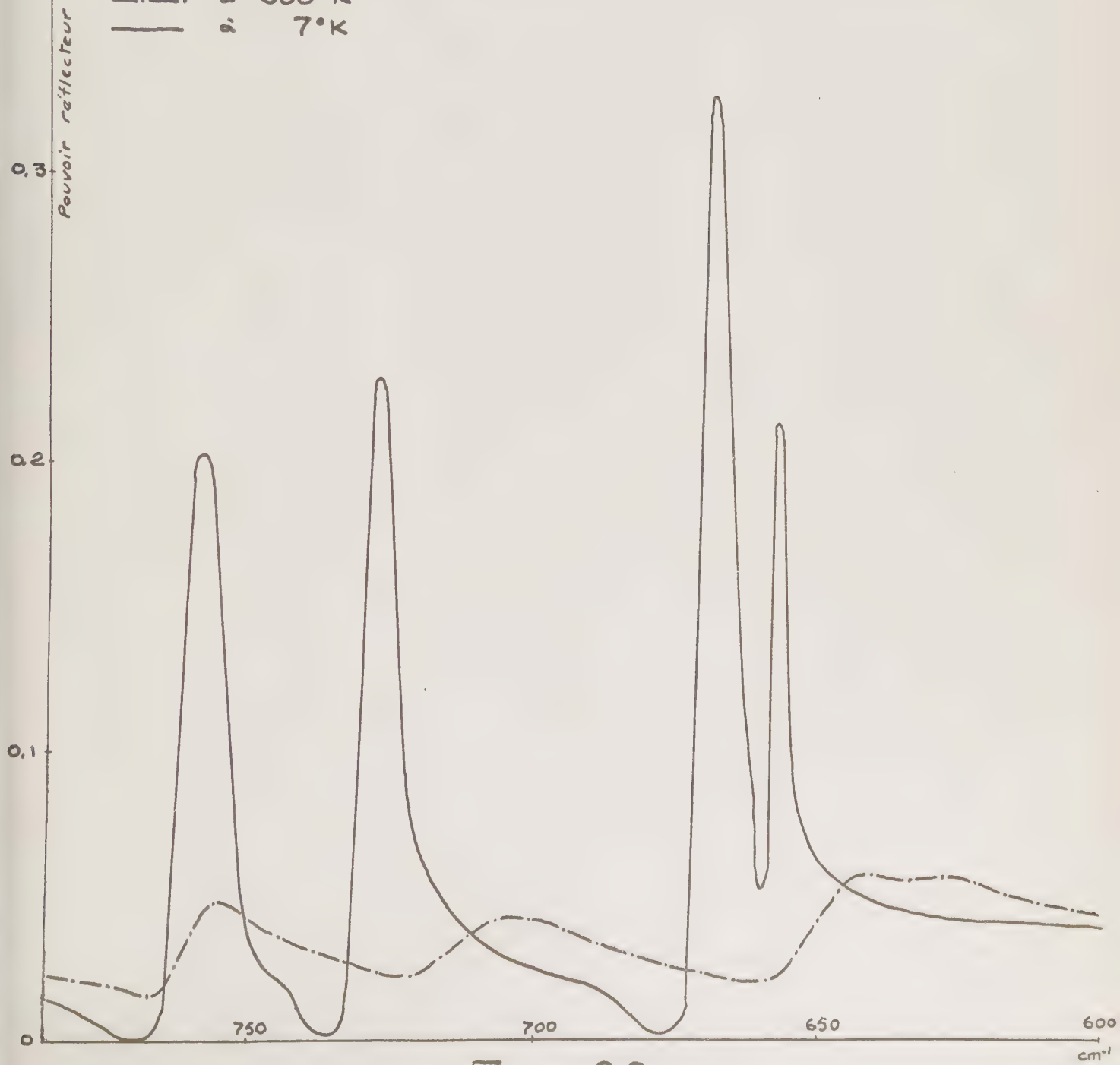


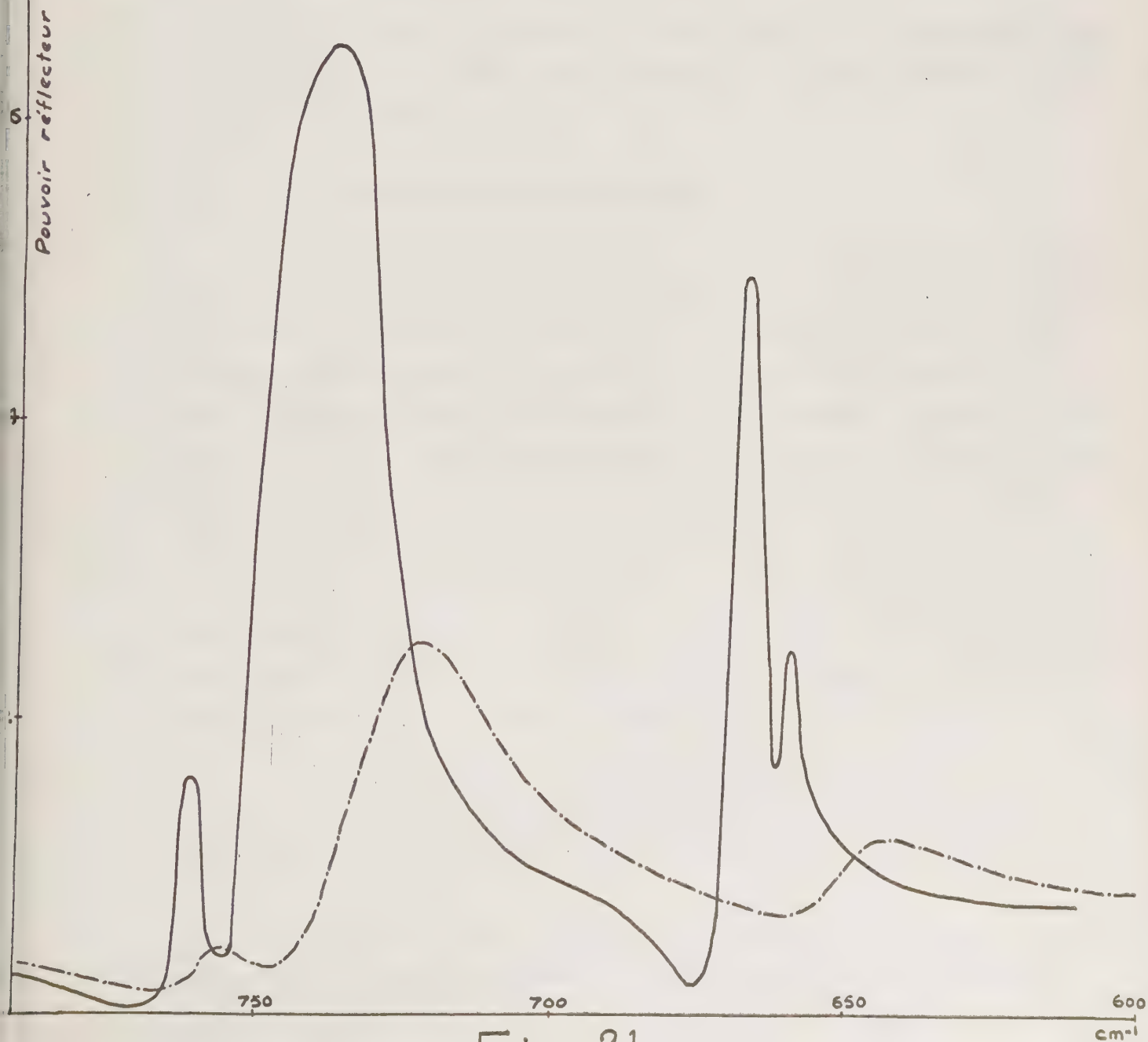
Fig 20

8

Spectres de réflexion de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

vibration // C

--- à 300°K
— à 11°K



- l'apparition de nouvelles bandes inobservées à température ordinaire (293° K) à cause des trop faibles variations du pouvoir réflecteur qu'elles entraînaient, notamment dans la région $800 - 950 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 22)
- la disparition de certaines vibrations, en particulier l'harmonique $2 \nu_5$ à 2730 cm^{-1} (attribuée à la suite des mesures sur les composés deutérés) (Fig. 23)
- et d'une manière générale le déplacement et l'affinement des rayons restants ainsi que l'augmentation des pouvoirs réflecteurs maximums.

6 - 1 - VARIATIONS DES FREQUENCES

Nos mesures de fréquences dans l'échelle des températures sont encore trop peu nombreuses pour pouvoir en déduire une loi empirique de variation des fréquences ou les rapprocher des théories existantes. Le phénomène de variation des fréquences des modes normaux en infrarouge est fort complexe et n'a été étudié théoriquement que dans le cas des cristaux les plus simples. Il ressort de nos mesures que les déplacements des fréquences propres des oscillateurs peuvent avoir lieu dans le sens prévu par LAVAL et dû à l'effet de contraction du cristal ($d\nu / dT \leq 0$) ou dans le sens opposé ou même n'être pas décelables comme cela a déjà été observé (75) dans divers nitrates ou carbonates (vibrations de déformation dans le plan ν_2 et hors du plan ν_4 .)

Nous indiquons dans le tableau VII quelques uns de nos résultats, dans l'ordre croissant du rapport $d\nu/dT$, pour des spectres enregistrés à 293° K et 11° K ou à 7° K.

Nous constatons que les effets de contraction thermique de la théorie de LAVAL, interviennent dans le déplace-

Spectres de réflexion de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

--- à 300°K
— à 11°K

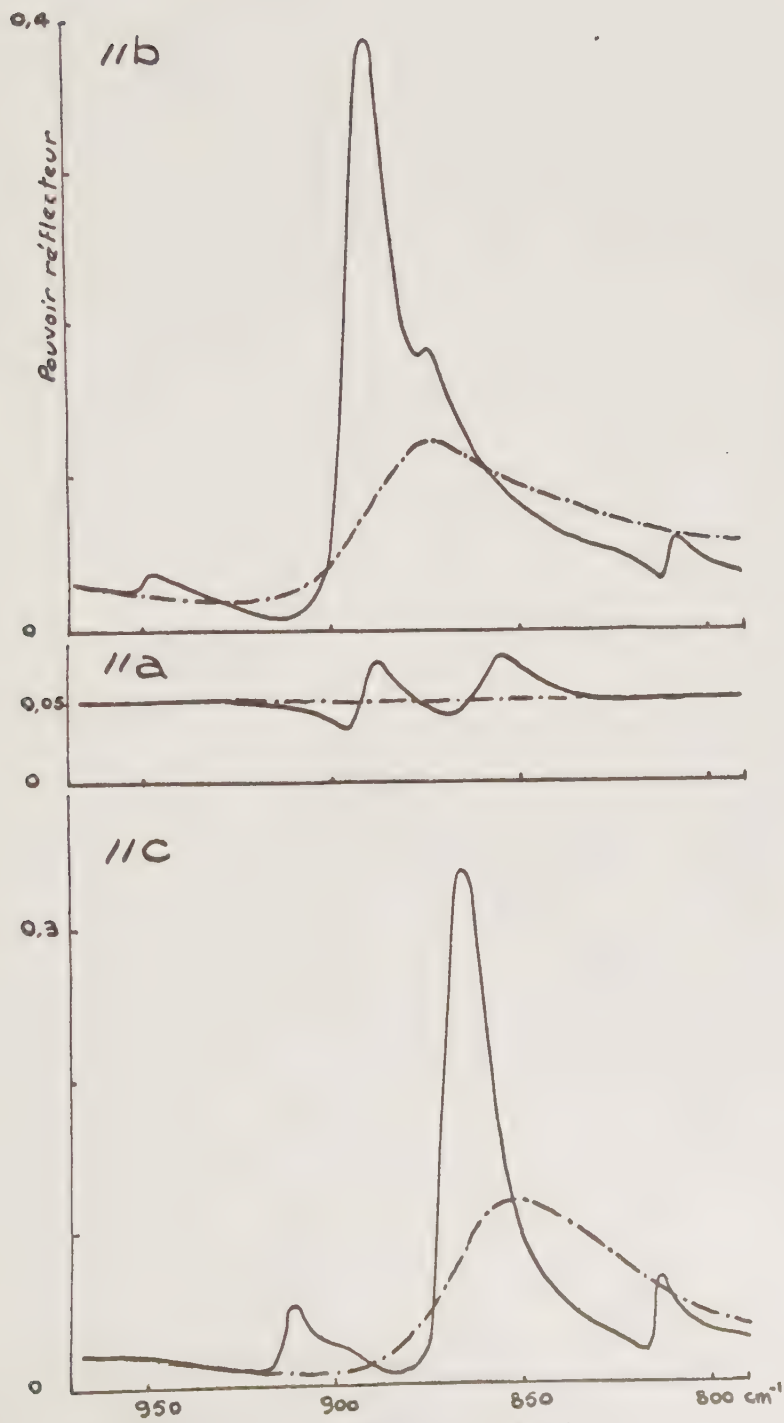


Fig 22

Spectres de réflexion de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

vibration // C

--- à 300°K
— à 11°K

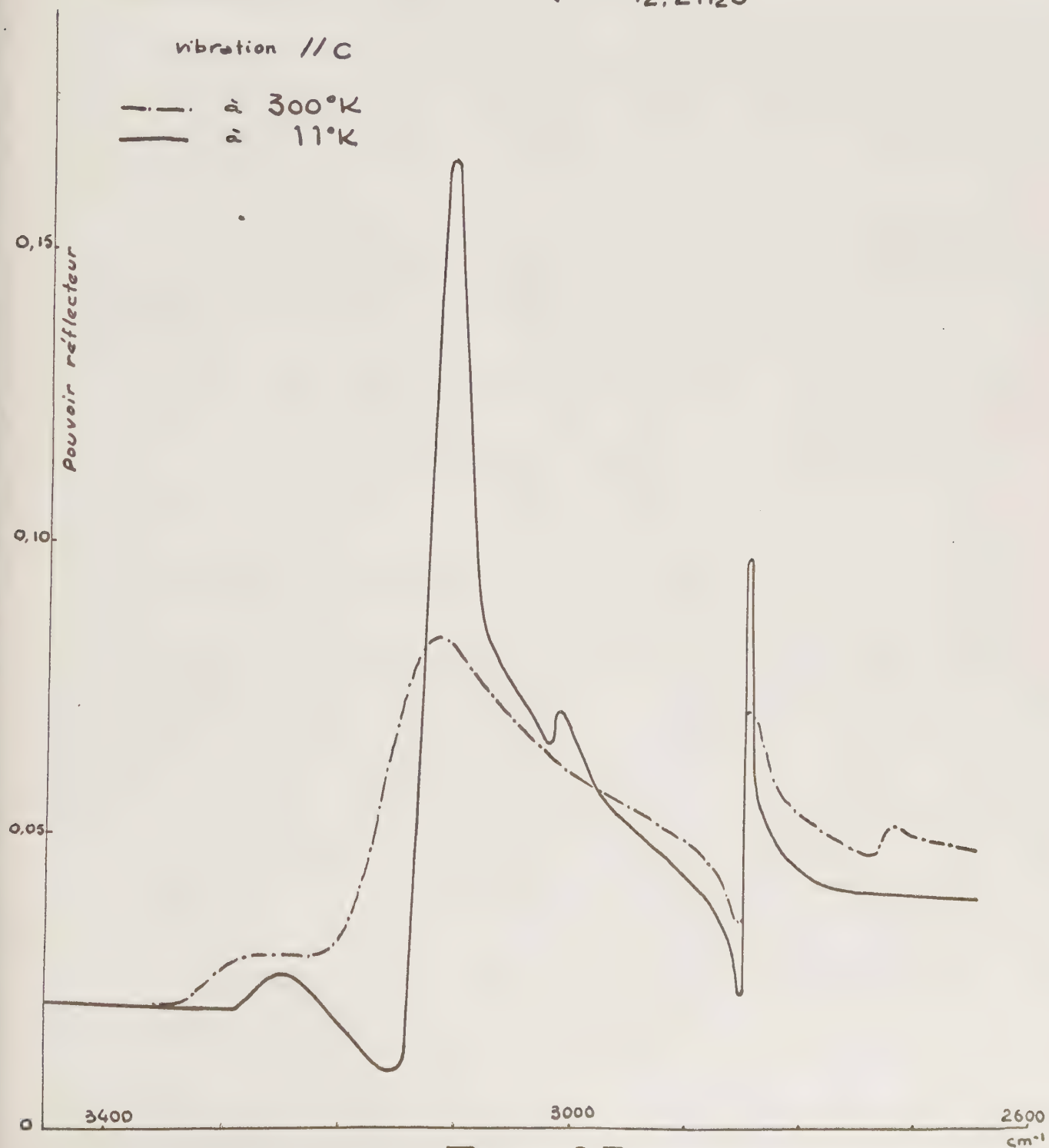


Fig. 23

ment des fréquences principalement en deça de 1000 cm^{-1} .

- Cas des vibrations de valence symétrique ν_{10} des molécules d'eau

Nous remarquons dans le cas des vibrations de valence des molécules d'eau les valeurs les plus importantes de $d\nu / dT$ et ces valeurs sont positives. Un cas semblable apparaît dans le spectre Raman du gypse (76) pour la raie 3495 cm^{-1} ($d\nu / dT = + 0,05$).

On pourrait essayer de justifier le signe de $d\nu / dT$ en considérant que les hydrogènes des molécules d'eau participent à des ponts hydrogène dans le cristal.

En effet on peut écrire :

$$\frac{d\nu}{dT} \cong \frac{d\nu}{dR} \cdot \frac{dR}{dT}$$

R étant la distance O ... O du pont.

Plusieurs auteurs (76) (77) ont déduit des faits expérimentaux des relations empiriques entre ν et R. Des travaux théoriques (79) par ailleurs aboutirent à une relation en accord avec les précédentes. Il en ressort que

$$\frac{d\nu}{dR} > 0$$

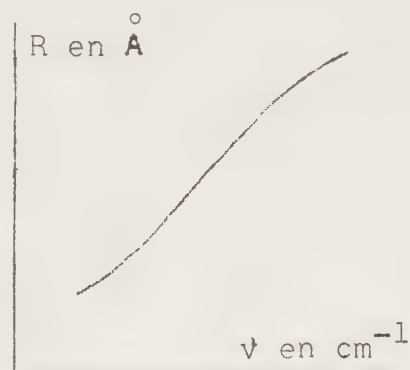


TABLEAU VII

Variations des fréquences des modes normaux en fonction de la température

	Vibration		ν en cm^{-1} à T en ° K			$\frac{d\nu}{dT}$
			293	11	7	
ν_{14x}	H ₂ O	Balancement	630	659	660	- 0,10
ν_{14y}	H ₂ O	"	630		657	- 0,09
ν'_{14x}	H ₂ O	"	645	666	667	- 0,08
ν_{3x}	COO	Déformation symétrique	710	728,5	729	- 0,07
ν_{3y}	COO	" "	710		725	- 0,05
ν_{3z}	COO	" "	719	730		- 0,04
ν_{13z}	H ₂ O	Rotation dans le plan	851	862		- 0,04
ν'_{13y}	H ₂ O	" "	877	887		- 0,035
ν_{1x}	COO	Valence symétrique	1365	1365,5		- 0,002
ν'_{1x}	COO	" "	1369,5	1370		- 0,002
ν_{1z}	COO	" "	1363	1362,5		+ 0,002
ν_{2y}	CH	Valence	2850	2850		< 0,005
ν_{2z}	CH	"	2850	2848		+ 0,07
ν_{5x}	CH	Déformation dans le plan	1375	1373,5		+ 0,005
ν'_{5x}	CH	" " "	1386	1384		+ 0,007
ν'_{10z}	H ₂ O	Valence symétrique	3140	3110		+ 0,10
ν_{10x}	H ₂ O	" "	3030	3005	2992	+ 0,13

L'effet de contraction du cristal par refroidissement entraîne

$$\frac{dR}{dT} > 0$$

On doit donc avoir $\frac{dV}{dT}$ positif et c'est bien ce que nous observons.

6 - 2 - Variation des forces d'oscillateurs.

Ces valeurs ont été obtenues par l'étude quantitative des spectres de réflexion. La comparaison des spectres à 293° K et de ceux à basse température fait apparaître que l'intensité des oscillateurs peut rester constante ou varier dans le même sens que la température.

Nous avons noté pour :

- les vibrations de valence CH une diminution de $\sim 40\%$
- les rotations dans le plan H_2O une diminution de $\sim 40\%$
- les vibrations de valence symétrique H_2O une diminution ~ 25 et 40%

mais par contre pas de variations appréciables pour :

- les vibrations de déformation CH
- les balancements H_2O
- les vibrations COO

6 - 3 - Variation des amortissements des oscillateurs.

L'étude de la variation des constantes d'amortissement - ou largeur à mi hauteur des bandes d'absorption - en fonction de la température a donné lieu à de nombreux travaux.

D'après BLACKMAN et NEUBERGER, l'amortissement ϕ peut être représenté par

$$\phi = \phi_0 T$$

et d'après BORN par

$$\phi = \phi_0 T^3$$

alors qu'il a été constaté plusieurs fois (80) (81) que l'amortissement suivait une loi plus générale de la forme

$$\phi = \phi_0 T^m \quad \text{avec} \quad 1 < m < 2$$

Nous avons calculé la valeur de m pour quelques vibrations à partir des spectres à 293° K et à 11° K. Des mesures à des températures intermédiaires seront nécessaires pour déterminer si les valeurs m restent constantes dans tout le domaine de température. Dans ces premiers résultats toutes les valeurs de m sont nettement inférieures à 1 (Tableau VIII).

TABLEAU VIII

Variation des amortissements des modes normaux en fonction de la
température

Vibration			ϕ en cm^{-1} à T en ° K			m
			293	11	7	
ν_5	CH	Déformation dans le plan	2,6	2,0		0,08
ν_1	COO	Valence symétrique	4,1	2,2		0,19
ν_2	CH	Valence	10	4,0		0,30
ν_{10}	H ₂ O	Valence symétrique	110	29		0,42
ν'_{10}	H ₂ O	" "	110	26		0,44
ν_3	COO	Déformation symétrique	21	4,5	3,0	0,17
ν_{13}	H ₂ O	Rotation dans le plan	40	7,5		0,51
ν_{14}	H ₂ O	Balancement	20	2,2	1,3	0,67

C H A P I T R E I I

E T U D E Q U A N T I T A T I V E

D E S S P E C T R E S D E R E F L E X I O N I N F R A R O U G E

1 - I N T R O D U C T I O N

Nous nous proposons dans ce chapitre d'établir une méthode permettant d'obtenir rapidement, à la suite de considérations judicieuses, les valeurs approchées des paramètres caractéristiques des oscillateurs et à partir de celles-ci les valeurs exactes de ces paramètres par un calcul itératif exécutable sur l'ordinateur I B M de la Faculté.

On ne peut interpréter quantitativement un spectre de réflexion, comme il est possible de le faire pour un spectre d'absorption. En effet les trois grandeurs caractéristiques d'un oscillateur, supposé harmonique, à savoir sa fréquence propre ou fréquence du maximum d'absorption, sa force ou intensité de la bande d'absorption et son amortissement ou largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption, sont étroitement mêlées dans le spectre de réflexion et ne peuvent y être évaluées directement. Leur connaissance nécessite des calculs assez longs et on est toujours amené à calculer les constantes optiques η , indice de réfraction, et χ , indice d'extinction, soit point par point, ce qui permet de tracer le spectre d'absorption, soit d'une manière algébrique avec laquelle on obtient directement les valeurs de ces paramètres.

De nombreuses méthodes (VINCENT-GEISSE, LECOMTE) (82) faisant intervenir plusieurs mesures en incidence oblique, du pouvoir réflecteur de la substance étudiée, notamment celles proposées par AVERY (83), SIMON (84), BEATTIE et CONN (85), HUMPHREYS-OWEN (86), INGERSOLL (87), LENHAM et TREHERNE (88), et ROBERTS (89), permettent la construction du tracer point par point du spectre d'absorption, mais leur utilisation se limite aux corps isotropes. En effet, dans les autres substances, les vibrations incidentes rectilignes acquièrent une ellipticité à la réflexion sous incidence non nulle et l'évaluation de cette ellipticité nécessite la connaissance de la biréfringence du corps étudié, très souvent inconnue.

D'autres méthodes utilisant une couche d'indice connu (VINCENT-GEISSE, LECOMTE) (90) ou une lame d'indice connu (CAMEO-BOSCO) (91) et deux mesures en incidence normale peuvent s'appliquer aux milieux anisotropes.

Il est aussi possible d'atteindre les constantes optiques par une seule mesure du pouvoir réflecteur. ROBINSON (92) a proposé un calcul de ces constantes basé sur une relation de causalité entre le module et la phase de la réflectivité à la suite des travaux de KRONIG (93) et KRAMERS (94). Ce calcul a été souvent employé depuis ; son utilisation parfois délicate exige pour l'obtention de résultats vraisemblables soit des approximations, soit des extrapolations difficilement justifiables.

KISLOVSKII (95) propose de son côté une méthode d'utilisation plus commode que celle de ROBINSON, mais dans laquelle le passage d'un cercle de résonance, construit à partir des valeurs extrêmes des amplitudes du coefficient de réflexion, à un autre très proche entraîne une interprétation qui peut parfois amener une certaine ambiguïté dans les résultats.

Toutes ces méthodes permettent le calcul des constantes optiques point par point le long du spectre. L'analyse du spectre d'absorption déduit de ces constantes optiques offre les mêmes difficultés que l'analyse d'un spectre d'absorption mesuré et les nombreux travaux de Madame VINCENT-GEISSE sur la mesure de l'intensité d'une bande d'absorption prouvent, s'il est besoin, qu'une détermination directe des paramètres des oscillateurs présente un avantage incontestable sur ces méthodes, bien que celles-ci ne nécessitent aucune hypothèse sur la nature physique du phénomène de dispersion.

Formules de dispersion

Depuis bien longtemps on a cherché à représenter par des formules les phénomènes de la dispersion des ondes lumineuses.

En 1835, CAUCHY (96) publia un " mémoire sur la dispersion de la lumière " et jusqu'à la fin du XIX siècle de nombreux physiciens, parmi lesquels on doit citer CARVALLO (97) BRIOT (98), BOUSSINEQ (99), MAXWELL (100) et MEYER (101), essayèrent d'établir soit par une théorie, soit empiriquement des formules de dispersion.

Si l'on accepte de supposer que les ions dans leurs vibrations se comportent comme des oscillateurs harmoniques on retiendra les travaux de SELLMEIER (102), DRUDE (103), HELMHOLTZ (104) et KETTELER (105) et leur formule connue sous le nom de DRUDE ou de KETTELER-HELMHOLTZ.

Par la suite, LORENTZ (106) et EWALD (107), en introduisant chacun de manière différente la notion de champ effectif local, perfectionnèrent ces théories.

Les applications des formules de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ ont donné lieu à de nombreux travaux ; elles ont chacune leurs partisans et leurs adversaires. Celle d'EWALD restée longtemps dans l'oubli semble présenter par rapport à ses aînées des avantages mis récemment en évidence par DUVERNEY (108).

Nous limiterons cependant notre étude aux deux premières.

2 - RELATION ENTRE UNE FORMULE KETTELER-HELMHOLTZ ET UNE FORMULE DE LORENTZ

Les relations qui peuvent exister entre ces deux formules ont intéressé depuis longtemps plusieurs chercheurs, mais leurs conclusions ne permettent pas de trancher définitivement entre l'analogie ou la différence de ces deux formules.

Pour KETTELER et HELMHOLTZ la constante diélectrique peut se mettre sous la forme

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{-v^2 + j \phi_i v + U_i^2}$$

dans le cas d'un ensemble de n oscillateurs

- de "force" α_i , exprimée en cm^{-2}

- de fréquence propre U_i , exprimée en cm^{-1}

- d'amortissement ϕ_i , exprimée en cm^{-1}

v étant la longueur d'onde (en cm^{-1}) et $j = \sqrt{-1}$

Pour LORENTZ, ε à la forme

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{d^2 Q}{1 - b d Q}$$

avec

$$Q = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{-v^2 + j F_i v + V_i^2}$$

pour n oscillateur de force A_i , de fréquence propre V_i et d'amortissement F_i , et

$$d = 1 + b (\varepsilon_0 - 1)$$

b étant un terme introduit par la considération du champ dépolarisant à l'intérieur d'une sphère, dans un milieu isotrope. Dans un tel milieu ce terme est égal à $1/3$. D'après HAVELOCK (109) : " il y a dans le cristal un ellipsoïde qui a des propriétés analogues à celles de la sphère creuse de LORENTZ.

Nous proposons d'appliquer/à cette sphère la transformation affine qui fait passer d'un réseau cubique au réseau du cristal étudié. Pour les cristaux orthorhombiques nous sommes ainsi amenés à considérer un ellipsoïde dont les axes de symétrie sont confondus avec les axes de symétrie du réseau et de longueurs proportionnelles aux côtés de la maille parallélépipédique rectangle. Les valeurs numériques des termes b dus au

champ dépolarisant à l'intérieur de cet ellipsoïde dépendent donc de la direction de la vibration électrique dans le cristal. En nous limitant au cas de propagation sans déformation, c'est-à-dire le long des directions principales du cristal, nous pouvons utiliser les valeurs de b calculées par OSBORN (110) et STONER (111), indépendamment et à la même époque, pour un très grand nombre d'ellipsoïdes.

Pour un seul vibreur les formules de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ sont identiques (65). HERZFELD et WOLF (112) ont aussi établi leur identité dans le cas de deux oscillateurs sans amortissement et plus tard KRISHMAN et ROY (113) sont arrivés au même résultat pour un nombre quelconque d'oscillateurs non amortis mais leurs conclusions trop hâtives, à la suite d'un calcul incomplet, ne peuvent être retenues. D'autre part, le fait de ne pas introduire l'amortissement des vibreurs dans ces considérations laisse le problème non résolu.

Nous nous proposons d'envisager le cas de n oscillateurs amortis.

La relation de KETTELER-HELMHOLTZ peut s'écrire

$$\epsilon_{KH} - \epsilon_0 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\alpha_i}{-v^2 + j \phi_i v + U_i^2}$$

En réduisant les termes fractionnaires au même dénominateur il vient

$$\epsilon_{KH} - \epsilon_0 = \frac{P(2n-2)}{P(2n)}$$

où $P(2n-2)$ est un polynôme en v , de degrés $2n-2$

et $P(2n)$ " " $2n$

et tels que

$$\begin{aligned}
 P(2n-2) &= (-1)^{n-1} v^{2n-2} \sum \alpha_i \\
 &+ (-1)^n j v^{2n-3} \sum \alpha_i \left(\sum_{K \neq i} \phi_K \right) + \dots \\
 P(2n) &= (-1)^n v^{2n} \\
 &+ (-1)^{n-1} j v^{2n-1} \sum \phi_i \\
 &+ (-1)^{n-1} v^{2n-2} \left[\sum U_i^2 + \sum_{i \neq K} \phi_i \phi_K \right] + \dots
 \end{aligned}$$

La relation de LORENTZ, pour n oscillateurs amortis à la forme suivante

$$\xi_L - \xi_0 = d^2 \frac{\sum \frac{A_i}{-v^2 + j F_i v + V_i^2}}{1 - \sum \frac{b d A_i}{-v^2 + j F_i v + V_i^2}}$$

comme précédemment on peut écrire

$$\xi_L - \xi_0 = d^2 \frac{P'(2n-2)}{P'(2n) - b d P'(2n-2)}$$

où $P'(2n)$ et $P'(2n-2)$ sont égaux à $P(2n)$ et $P(2n-2)$ dans lesquels on aurait remplacé les α_i , ϕ_i et U_i respectivement par les A_i , F_i et V_i .

On peut aussi écrire

$$\xi_L - \xi_0 = \frac{R(2n-2)}{R(2n)}$$

où $R(2n-2)$ et $R(2n)$ sont les polynômes en v de degrés $2n-2$ et $2n$ tels que

$$\begin{aligned}
 R(2n-2) &= (-1)^{n-1} v^{2n-2} d^2 \sum A_i \\
 &\quad + (-1)^n j v^{2n-3} d^2 \sum A_i \left(\sum_{K \neq i} F_K \right) + \dots \\
 R(2n) &= (-1)^n v^{2n} \\
 &\quad + (-1)^{n-1} j v^{2n-1} \sum F_i \\
 &\quad + (-1)^{n-1} v^{2n-2} \left[\sum v_i^2 + \sum_{i \neq K} F_i F_K - b d \sum A_i \right] + \dots
 \end{aligned}$$

Pour que les deux expressions de la constante diélectrique soient identiques il faut vérifier

$$\mathcal{E}_{KH} - \mathcal{E}_o \equiv \mathcal{E}_L - \mathcal{E}_o$$

ou

$$\frac{P(2n-2)}{P(2n)} \equiv \frac{R(2n-2)}{R(2n)}$$

Cette relation entre deux fractions dont les numérateurs et les dénominateurs sont respectivement du même degré et dont les termes de plus haut degré de chaque dénominateur sont les mêmes, à savoir $(-1)^n v^2$, entraîne que

$$P(2n-2) \equiv R(2n-2) \quad - 1 -$$

$$\text{et} \quad P(2n) \equiv R(2n) \quad - 2 -$$

En identifiant terme à terme $P(2n-2)$ et $R(2n-2)$ il apparaît

$2n - 2 + 1$ relations

et pour $P(2n)$ et $R(2n)$

$2n$ relations

Soit au total $4n - 1$ relations entre les paramètres LORENTZ d'une part et les paramètres KETTELER-HELMHOLTZ d'autre part.

Nous pouvons considérer par exemple les termes α_i , ϕ_i et U_i connus et les A_i , F_i et V_i inconnus ou inversement. Nous sommes donc en présence de $4n - 1$ relations pour définir $3n$ inconnues. Ces relations n'étant pas linéaires aucune méthode mathématique ne permet de distinguer rapidement si elles sont indépendantes ou non. Nous avons fait une étude approfondie de ce système de relations et il n'est apparu aucune dépendance de l'une d'elles par rapport aux autres. Il en résulte donc que, pour résoudre ce système, il faut que le nombre d'équations soit égal au nombre d'inconnues, soit

$$4n - 1 = 3n$$

$$\text{ou} \quad n = 1$$

Nous avons ainsi démontré que les formules de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ ne sont mathématiquement identiques que pour un seul oscillateur amorti. Auquel cas les relations - 1 - et - 2 - entraînent

$$\alpha = d^2 A$$

$$\phi = F$$

$$U^2 = V^2 - b d A$$

Jusqu'ici nous n'avons considéré les expressions de $\mathcal{E}_{KH}$ et de $\mathcal{E}_L$ que sous une forme rigoureusement algébrique, En fait lorsque ν s'écarte des fréquences propres U_i ou V_i les fractions correspondantes à ces oscillateurs ont une valeur assez faible par rapport à celles relatives aux oscillateurs dont la fréquence est plus proche de ν ; il peut être intéressant de noter des relations -qui ne peuvent être qu'approchées- entre les coefficients α_i , ϕ_i et U_i d'une part et A_i , F_i et V_i d'autre part.

Les relations - 1 - et - 2 - entraînent entre autre

$$\sum \alpha_i = d^2 \sum A_i$$

$$\sum \alpha_i \sum_{K \neq i} \phi_K = d^2 \sum A_i \sum_{K \neq i} F_K$$

$$\sum \phi_i = \sum F_i$$

$$\sum U_i^2 + \sum_{i \neq K} \phi_i \phi_K = \sum V_i^2 + \sum_{i \neq K} F_i F_K - b d \sum A_i$$

Ces quatre relations admettent comme solution

$$\sum \alpha_i = d^2 \sum A_i \quad - 3 -$$

$$\phi_i = F_i \quad - 4 -$$

$$U_i^2 = V_i^2 - b d A_i \quad - 5 -$$

et aussi

$$\alpha_i = d^2 A_i$$

Nous verrons plus loin dans le traitement numérique de ce problème que cette dernière solution, très utile pour donner un ordre de grandeur d'un coefficient, l'autre étant connu, est d'approximation beaucoup moins bonne que la solution - 3 - (Voir Tableau XI).

Nous pensons donc, en conclusion, qu'il n'existe pas d'identité rigoureuse entre l'expression de la constante diélectrique par une formule de KETTELER-HELMHOLTZ et celle donnée par LORENTZ dans le cas de plusieurs oscillateurs amortis.

Cependant ces expressions sont voisines et même très voisines comme nous le montrerons par un calcul numérique et les relations - 3 -, - 4 - et - 5 -, solutions d'une partie seulement des relations - 1 - et - 2 - exprimant l'identité entre les deux formulations, apparaîtront d'une bonne approximation.

3 - DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA RELATION DE KETTELER-HELMHOLTZ

Si l'on attribue des valeurs numériques à ϵ_0 et aux paramètres caractéristiques α_i , ϕ_i et U_i de chaque oscillateur, il est alors possible de calculer les constantes optiques η et χ et à partir d'elles le spectre de réflexion dû à ces oscillateurs, sachant que

$$\epsilon = (\eta - j \chi)^2$$

et

$$R = \frac{(\eta - 1)^2 + \chi^2}{(\eta + 1)^2 + \chi^2}$$

On peut essayer d'ajuster par tâtonnements les paramètres α_i , ϕ_i , U_i et ϵ_0 jusqu'à ce que la courbe du pouvoir réflecteur ainsi calculé coïncide avec la courbe du pouvoir réflecteur mesuré.

CZERNY (114) fait figure de précurseur dans ce genre de calculs avec l'étude du pouvoir réflecteur du NaCl et depuis de nombreux physiciens ont utilisé cette méthode. Cependant ce procédé est long et pénible si l'on essaie des valeurs quelconques des paramètres.

Nous nous proposons d'indiquer comment on peut avoir une idée assez précise de ces valeurs à introduire dans le calcul et de quelle manière on doit procéder à leur ajustement jusqu'à l'obtention de la coïncidence désirée ; nous proposons de substituer à la méthode par tâtonnements une méthode itérative de calcul, plus rapide.

3 - 1 - Détermination de $\mathcal{E}_0$

$\mathcal{E}_0$ représente la valeur de la constante diélectrique loin des régions d'activité du spectre infrarouge, dans les régions où χ est négligeable devant $\eta - 1$, ce qui correspond dans bien des cas au domaine visible et au proche infrarouge ; η_0 étant l'indice de réfraction de la substance étudiée, dans cette région et R_0 son pouvoir réflecteur on prendra

$$\mathcal{E}_0 = \eta_0^2$$

ou

$$\mathcal{E}_0 = \left(\frac{1 + \sqrt{R_0}}{1 - \sqrt{R_0}} \right)^2$$

Pour un rayon restant séparé du visible par d'autres rayons restants, on utilisera la relation de DELOUPY (65)

$$2 \mathcal{E}_0 = n_1^2 + n_2^2 - \frac{\alpha}{\nu_1 \nu_2}$$

où ν_1 et ν_2 sont deux fréquences également éloignées de la fréquence propre U et pour lesquelles on peut calculer l'indice de réfraction, respectivement n_1 et n_2 , en supposant l'absorption négligeable et où α est la force de l'oscillateur de fréquence U .

Pour la détermination approchée des paramètres α_i , ϕ_i et U_i nous allons considérer les deux éventualités suivantes :

- Cas d'un rayon restant isolé dans le spectre.
- Cas de rayons restants rapprochés.

3 - 2 - Cas d'un rayon restant isolé dans le spectre -

Dans la partie du spectre qui contient un tel rayon restant, la constante diélectrique (relative) ϵ peut s'exprimer en fonction de ν par

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\alpha}{-\nu^2 + i\phi\nu + U^2}$$

les termes relatifs aux autres vibreurs étant suffisamment petits pour pouvoir être négligés.

Nous pouvons alors écrire les relations suivantes où R^U représente la valeur du pouvoir réflecteur à la fréquence propre U

$$J = \frac{\alpha}{U\phi} = \gamma \sqrt{\gamma^2 - 2\epsilon_0}$$

avec

$$\gamma = \delta + \sqrt{\delta^2 + \epsilon_0 - 1}$$

-7-

et

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 + R^U}{1 - R^U}$$

Nous obtenons ainsi la grandeur J en fonction seulement de ϵ_0 et de R^U . L'importance de cette fonction J dans la détermination des constantes de l'oscillateur nous a conduit à la calculer pour une trentaine de valeurs de R^U et une vingtaine de valeurs de ϵ_0 .

Nous avons programmé et exécuté ce calcul sur l'ordinateur I B M 1620 de la Faculté. Le nombre des valeurs obtenues pour J apparaît suffisant pour pouvoir, le cas échéant, interpoler sûrement. D'autre part la construction d'abaque à double entrée (Fig. 24) permet par lecture directe de passer de deux des grandeurs ϵ_0 , R^U ou J à la troisième.

En outre la forme des relations - 7 - nous amène à énoncer la remarque suivante :

$R(u)$ $J = \alpha/\phi$

Tochon-Lepage, Paris - Editeur.

Quadrillé Semi-Logarithmique à 3 modules

Tochon-Lepage, Paris - Editeur.

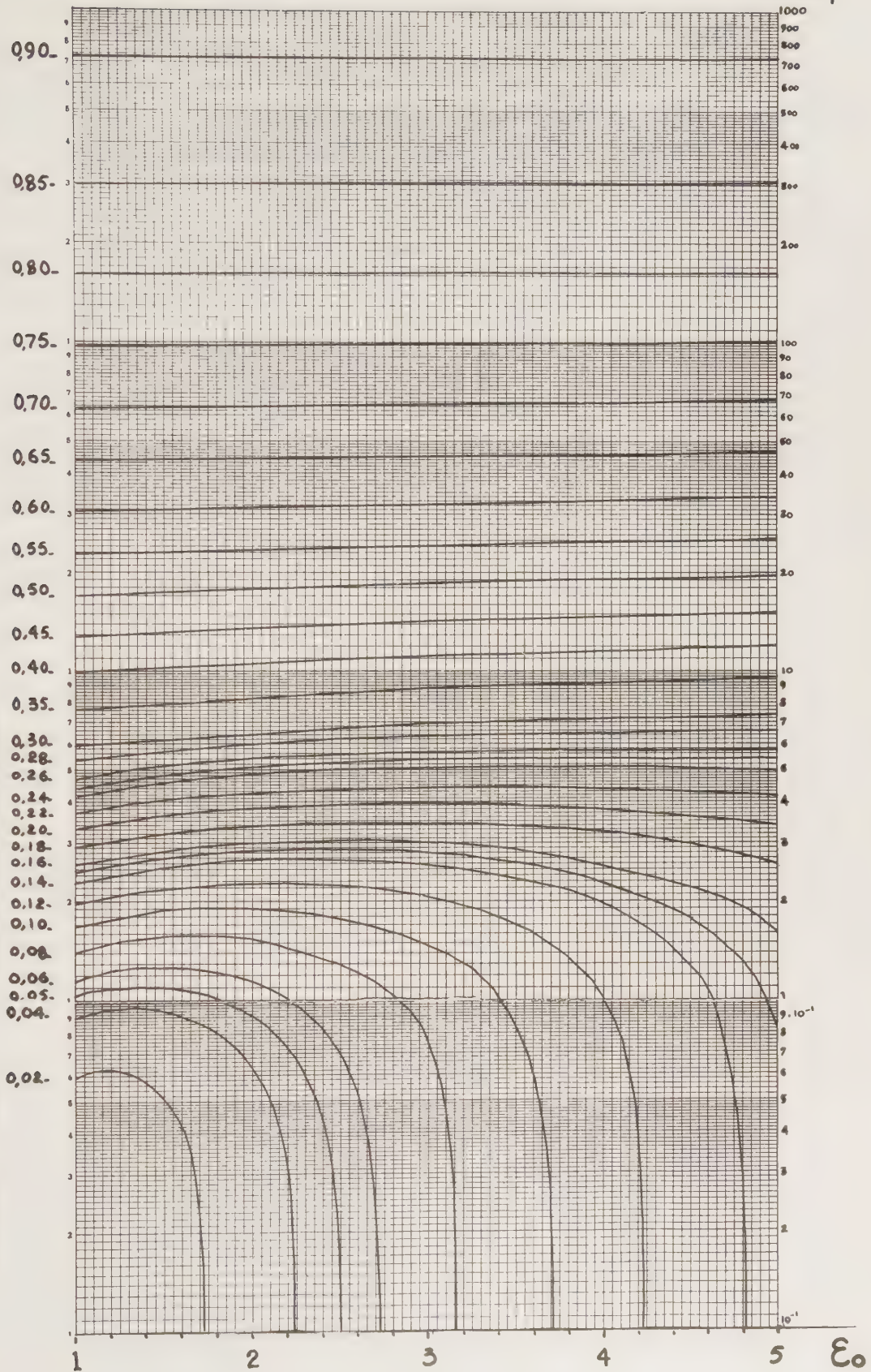


Fig. 24

Pour une valeur fixée de ϵ_0 , la valeur du pouvoir réflecteur à la fréquence propre U d'un oscillateur isolé, de force α et d'amortissement ϕ , ne dépend que du rapport $\alpha / U \phi$ et croît en même temps que ce rapport.

Pour estimer J d'une manière assez précise il est nécessaire de connaître ϵ_0 et R^U afin de pouvoir utiliser une des abaques (J, ϵ_0, R^U).

3 - 2 - 1 - Détermination de U -

Le problème de la détermination de la fréquence propre U a été abordé par plusieurs auteurs.

HAVELOCK (115) a établi une relation approchée entre U et la fréquence ν_M du maximum de réflexion

$$\nu_M = U \sqrt{1 + \frac{\alpha}{U^2 (6 \epsilon_0 - 4)}}$$

L'utilisation de cette relation suppose connue la force α , et d'autre part est limitée aux rayons restants forts.

HAAS et KETELAAR (116) (125) estiment que U est la fréquence pour laquelle le pouvoir réflecteur présente un point d'inflexion du côté des grandes longueurs d'onde. Cette détermination, valable seulement pour les rayons restants forts est trop imprécise pour la suite des calculs.

SPITZER et ses collaborateurs (117) (118) ont retenu ces deux procédés.

MATHIEU et ses élèves (119) (121) prennent pour U la fréquence correspondant à $\eta = \chi$. Ce procédé ne peut donner, lorsque l'intersection des courbes $\eta(\nu)$ et $\chi(\nu)$ est réelle, qu'une valeur de U approchée ; la vraie valeur de U pouvant être déduite des constantes optiques est celle qui correspond au maximum du produit $n \chi \nu$.

Enfin si l'on connaît le spectre de diffusion Raman ou le spectre d'absorption du corps étudié, la fréquence U doit être prise égale à la fréquence de l'onde de polarisation transversale (120) ou au maximum d'absorption.

A la suite d'un très grand nombre de calculs de rayons restants, nous avons constaté, de manière empirique, une relation univoque entre les pouvoirs réflecteurs maximums R^M et les pouvoirs réflecteurs R^U . Cette relation graphique (Fig. 25) présente l'avantage de ne nécessiter la connaissance d'aucun autre facteur intervenant dans la réflexion, de s'appliquer apparemment à tous les rayons restants, quelle qu'en soit la valeur du maximum ou la largeur ou quelles qu'en soient les valeurs de α et de ϕ .

Cette relation nous donne d'autre part la valeur de R^U avec une très bonne approximation et par suite la valeur de U (Voir Tableau IX) d'une manière beaucoup plus générale et au moins aussi précise que les méthodes signalées plus haut.

Dans le cas des rayons restants très faibles, pour lesquels R^M est de l'ordre de 5 à 6 %, il est certain que la valeur de ξ_0 intervient de façon prépondérante. Nous suggérons alors de prendre pour U la fréquence centrale de la variation du pouvoir réflecteur.

Nous pouvons aussi déduire de la relation graphique $R^M(R^U)$ où l'on voit que R^M varie dans le même sens que R^U , et de la remarque de la page 51, que :

- Pour une valeur fixée de ξ_0 , la valeur du pouvoir réflecteur maximum dû à un oscillateur isolé de fréquence U , de force α et d'amortissement ϕ ne dépend - en très bonne approximation - que du rapport $\alpha / U \phi$ et croît en même temps que ce rapport.

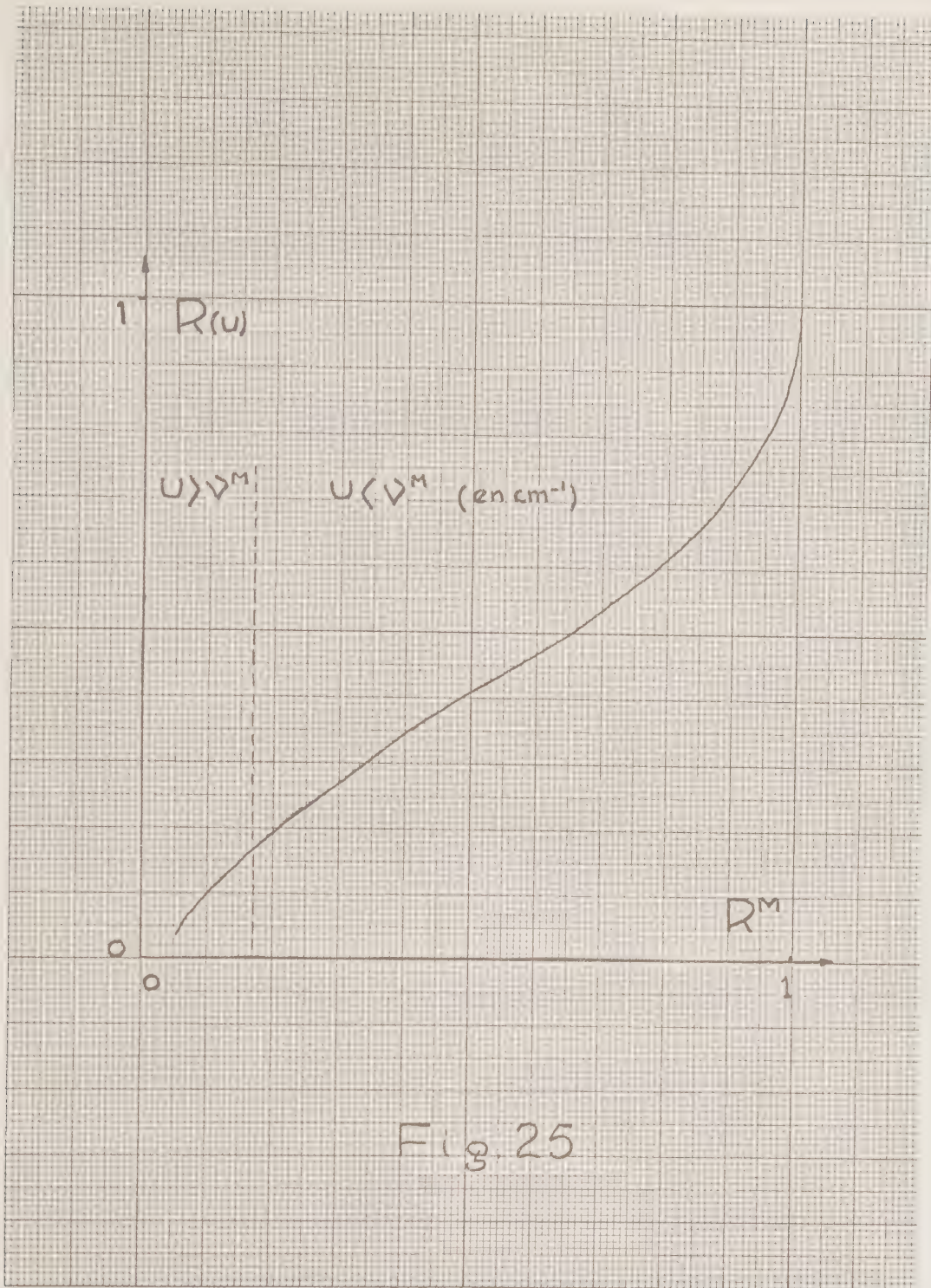


Fig. 25

Nous serons ainsi amenés à prendre comme premier élément de comparaison entre la courbe calculée et la courbe observée, la valeur R^M de maximum du pouvoir réflecteur et à chercher la valeur de J telle que

$$R^M \text{ calculé} = R^M \text{ observé.}$$

3 - 2 - 2 - Détermination de α

A la suite de travaux de FROHLICH (122) de nombreux auteurs (65), (120), ont utilisé la relation

$$\alpha = \varepsilon_0 (\nu_L^2 - U^2)$$

où ν_L est la fréquence de l'onde de polarisation longitudinale. Cette fréquence ν_L coïncide soit " avec le côté (haute fréquence) de la bande de réflexion " (123), soit avec le point d'inflexion (haute fréquence) du rayon restant (124), soit encore (120) avec l'intersection des courbes $\eta(\nu)$ et $\chi(\nu)$.

D'autre part FELOUPY (65) a proposé la relation

$$\alpha = 2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) \frac{U - \nu_1}{\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2}}$$

où η_1 et η_2 sont les indices de réfraction aux fréquences ν_1 et ν_2 également distantes de U et suffisamment éloignées pour pouvoir négliger les effets de l'amortissement.

On peut aussi (117) utiliser les valeurs de la constante diélectrique statique - que l'on connaît bien rarement - pour faire un choix initial de la valeur de α .

Nous avons cherché une relation simple entre la force α et une valeur particulière du pouvoir réflecteur.

En écrivant que le fait d'amortir l'oscillateur ne modifie que très peu la fréquence ν_m du rayon manquant ou minimum de réflexion on arrive à la relation

$$\alpha = (\epsilon_0 - 1) (\nu_m^2 - U^2)$$

L'application numérique de cette formule (voir plus loin page 65 et Fig. 29) nous a amené à y joindre un terme dépendant de R^M car les valeurs de α ainsi calculées étaient trop élevées. Nous proposons donc la relation empirique suivante qui donne α à quelques pour cent près

$$\alpha = (\epsilon_0 - 1) (\nu_m^2 - U^2) \left(1 - \frac{0,02}{R^M}\right)$$

3 - 2 - 3 - Détermination de ϕ

La connaissance d'une valeur approchée de ϕ avant le début des calculs est aussi importante que celle de U et de α . SPITZER et al. (117) relie la valeur de ϕ au maximum de réflexion d'une manière très approchée, " rough but useful " disent-ils, par

$$\phi = \frac{\alpha}{4} (1 - R^M)$$

DELOUPY (65) de son côté utilise pour des rayons restants dont le maximum s'élève au dessus de 0,5 la relation simple

$$\phi = \frac{\alpha}{2U} \left(\frac{1 - R^U}{1 + R^U} \right)^2$$

déduite d'une relation d'ABELES et MATHIEU (121)

$$\phi^2 = \frac{\alpha^2}{U^2} \left[2(A^2 - 1)(A^2 - 1 + A \sqrt{A^2 + 2\epsilon_0 - 2}) - 1 + 2\epsilon_0 A^2 - \epsilon_0^2 \right]^{-1}$$

où

$$A = \frac{1 + R^U}{1 - R^U}$$

On peut d'autre part utiliser pour une première détermination de ϕ (et aussi de α) les abaques de DOWS et HOLLENBERG (124), où sont tracées différentes bandes de réflexion dans un système de variables réduites. L'intérêt de ces abaques est cependant limité car le nombre de courbes présentées est restreint.

Dans nos calculs nous avons préféré utiliser nos abaques (J , $\mathcal{E}_0$, R^U). En effet la connaissance de $\mathcal{E}_0$ et de R^U nous permet d'y lire directement la valeur de J , et ainsi d'en déduire immédiatement ϕ par

$$\phi = \alpha / U J$$

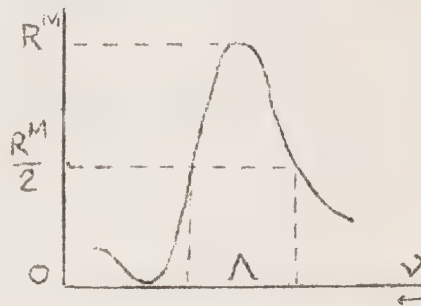
3 - 2 - 4 - Ajustement des paramètres

Nous avons jusqu'ici considéré presque uniquement la valeur du maximum de réflexion et un autre élément de comparaison entre la courbe observée et la courbe calculée est nécessaire.

Nous pensons que la connaissance de la valeur de R^M et de la largeur Λ du rayon restant à mi-hauteur détermine de façon univoque le rayon restant.

Cette grandeur Λ ne pouvant être introduite dans des relations mathématiques, du moins utilisables, nous avons été conduits

à représenter (Fig. 26) graphiquement les variations de Λ en fonction de R^M pour différentes valeurs de α avec ϕ constant et pour différentes valeurs de ϕ avec α constant. Λ a été mesuré sur des courbes ainsi calculées.



Nous pouvons en observant ce réseau de courbes faire les remarques suivantes :

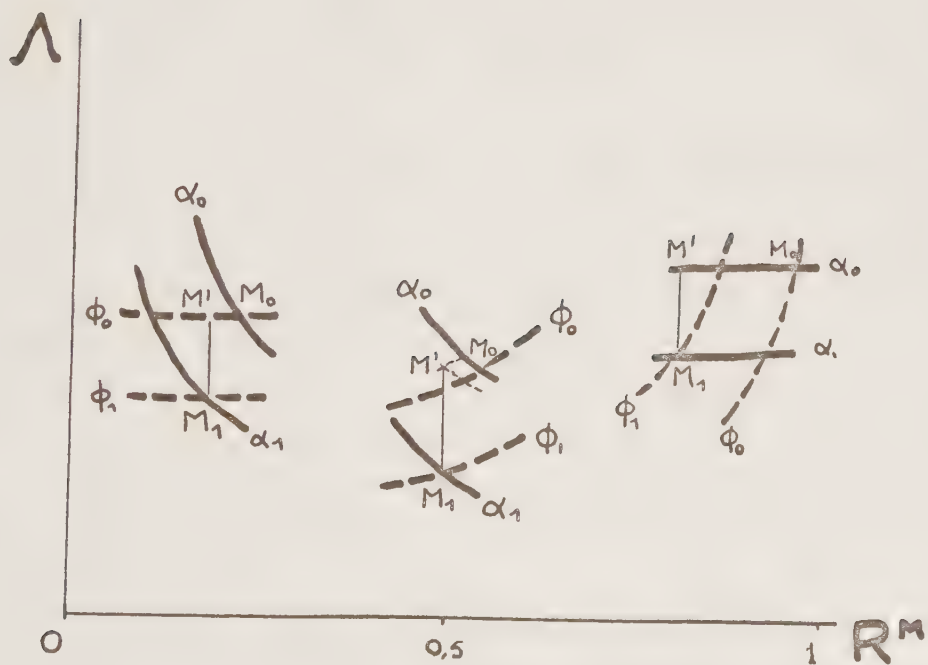
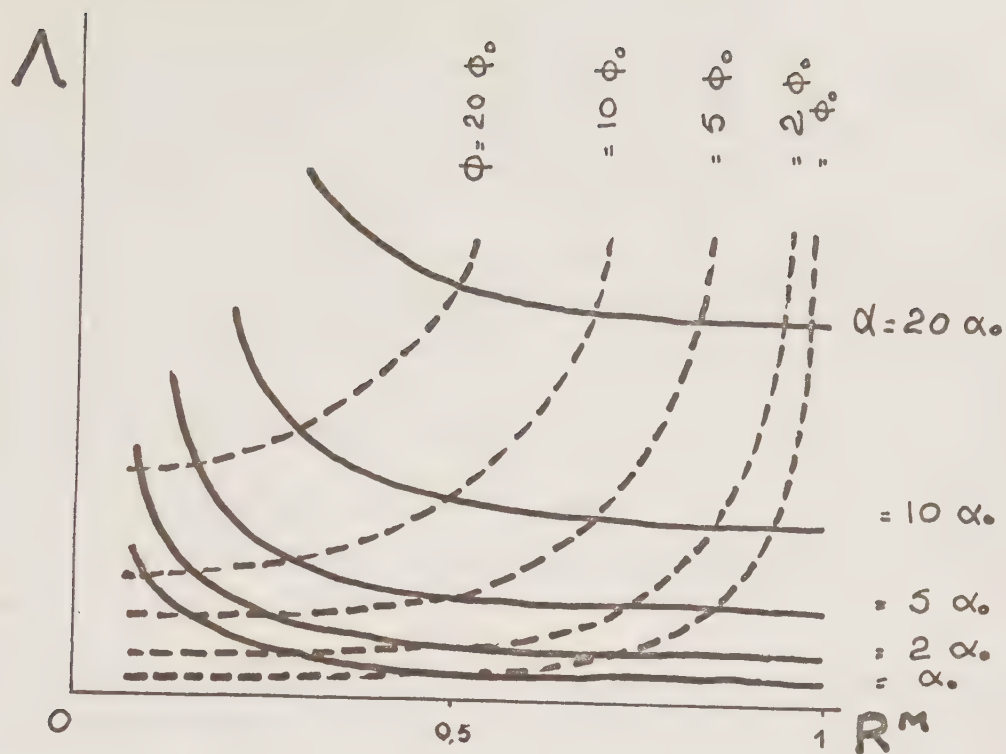


Fig. 26

- 1 - Pour des rayons restants faibles ($R^M < 0,40$)
 - Une augmentation de l'amortissement ϕ , lorsque α reste constant, entraîne un élargissement du rayon restant en l'abaissant faiblement,
 - Une augmentation de la force α , lorsque ϕ reste constant, fait croître le maximum R^M sans modifier sensiblement la largeur du rayon restant.
- 2 - Pour des rayons restants forts ($R^M > 0,60$)
 - Une augmentation de ϕ , avec α constant, entraîne une diminution de R^M en élargissant très faiblement le rayon restant,
 - Une augmentation de α , avec ϕ constant, élargit considérablement le rayon en modifiant faiblement R^M .

Dans ce dernier cas nous retrouvons la conclusion de HAAS (125) mais en limitant sa validité aux seules bandes de réflexion fortes.

Ces observations auraient pu aussi être tirées de l'étude des courbes $d R^M / d \alpha$ et $d R^M / d \phi$ tracées en fonction de R^M , très voisines des courbes $d R^U / d \alpha$ et $d R^U / d \phi$ tracées en fonction de R^U (Fig. 27) et obtenues en dilatant les abscisses de celles-ci.

- 3 - Pour une même valeur de R^M , la largeur Λ du rayon restant, est dans une très bonne approximation proportionnelle à l'amortissement ϕ et à la force α .

Cette dernière observation est capitale pour l'ajustement des paramètres et nous pourrons en déduire une méthode itérative de calcul.

Nous avons aussi jugé utile de calculer une fois pour toutes la fonction

$$\Gamma = \frac{\Delta J}{J \cdot \Delta R^U} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha \cdot \Delta R^U} (\phi = \text{cte}) = \frac{\Delta \phi}{\phi \cdot \Delta R^U} (\alpha = \text{cte})$$

qui représente le rapport entre la variation relative de J - ou de α , ϕ étant constant ou de ϕ , α étant constant - et la variation absolue de R^U . Pour de faibles variations de R^U la fonction Γ représente aussi

$$\frac{\Delta J}{J \cdot \Delta R^M} \text{ ou } \frac{\Delta \alpha}{\alpha \cdot \Delta R^M} (\phi = \text{cte}) \text{ ou } \frac{\Delta \phi}{\phi \cdot \Delta R^M} (\alpha = \text{cte})$$

Γ a été calculée pour trois valeurs de $\mathcal{E}_0$, à savoir 2, 3 et 4. Nous constatons (Fig. 28) que sauf pour les rayons restants inférieurs à 0,25, Γ ne varie que très peu avec $\mathcal{E}_0$ et qu'ainsi sera d'un usage commode.

Nous pouvons maintenant aborder le calcul pratique de l'ajustement des paramètres. Une première détermination nous a donné α_1 , ϕ_1 et U_1 .

L'ajustement de U_1 , ne pose aucun problème, la valeur exacte de U s'obtenant facilement par une translation des abscisses du spectre de réflexion.

L'allure des courbes Λ en fonction de R^M (Fig. 26) nous amène à considérer trois catégories de rayons restants, suivant leurs hauteurs.

a . Rayons restants faibles $R^M < 0,3$

Dans cette région (Fig. 26a) les caractéristiques $\phi = \text{cte}$ peuvent être assimilées aux droites $\Lambda = \text{cte}$. Soit M_1 le point représentant le rayon restant calculé avec α_1 et ϕ_1 , de hauteur R_1 et de largeur Λ_1 ; soit M_0 le point représentant le rayon restant observé de hauteur R_0 , de largeur Λ_0 et de paramètres α_0 et ϕ_0 que nous cherchons.

La proportionnalité de Λ à ϕ (remarque 3, page 56) lorsque R^M reste constant, c'est-à-dire (remarque page 52) lorsque α / ϕ reste constant, nous conduit à suivre le chemin $M_1 M' M_0$, le point M' représentant le rayon restant $(R_1, \Lambda_0, \alpha', \phi')$.

$$\Gamma = \frac{\Delta J}{J \cdot \Delta R^M}$$

$\text{---} \quad \varepsilon_0 = 2$
 $\text{---} \quad 3$
 $\text{---} \quad 4$

Fig. 28

0,25

0,50

0,75

R^M

1

Nous pouvons écrire

$$\phi' = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

et en conséquence de $\alpha' / \phi' = \alpha_1 / \phi_1$

$$\alpha' = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

De M' à M_0 seul α varie, on a donc

$$\alpha_0 = \alpha' [1 + \Gamma (R_0 - R_1)]$$

ou

$$\alpha_0 = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} [1 + \Gamma (R_0 - R_1)]$$

et

$$\phi_0 = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

Le rayon restant que l'on peut calculer avec ces nouvelles valeurs est plus proche du rayon mesuré et ainsi le nombre d'essais successifs à effectuer pour amener en coïncidence la courbe calculée avec la courbe mesurée devient réduit.

b . Rayons restants forts $R^M > 0,7$

Ici par contre ce sont les caractéristiques $\alpha = \text{cte}$ (Fig. 26b) qui peuvent être confondues avec les droites $\Lambda = \text{cte}$

De même que précédemment, mais en utilisant la proportionnalité de Λ à α dans le passage de M_1 à M' , nous pouvons écrire pour M'

$$\alpha' = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

$$\phi' = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

et pour M_0

$$\alpha_0 = \alpha'$$

$$\phi_0 = \phi' \left[1 - \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

et donc

$$\alpha_0 = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

$$\phi_1 = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 - \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

c . Rayons restants moyens $R_1^{mi} \sim 0,5$

Dans cette région (Fig. 26c) les courbes caractéristiques α et ϕ ont toutes deux une pente non négligeable. Nous prenons néanmoins le même chemin que précédemment avec le point M' représentant le rayon restant $(R_1, \Lambda_0, \alpha', \phi')$

Nous pouvons écrire

$$\alpha' = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

$$\phi' = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}$$

Le passage de M à M' entraîne une variation de α et de ϕ telle que

$$\frac{\alpha_0}{\phi_0} = \frac{\alpha'}{\phi'} \left[1 + \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

Ici le terme correctif $\Gamma (R_0 - R_1)$ est attaché aux deux paramètres α et ϕ et d'une manière fort voisine pour les deux. Nous prendrons donc

$$\alpha_0 = \alpha' \left[1 + 0,5 \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

$$\phi_0 = \phi_1 \left[1 - 0,5 \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

et alors

$$\alpha_0 = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 + 0,5 \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

$$\phi_0 = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 - 0,5 \Gamma (R_0 - R_1) \right]$$

d . Cas général

L'étude précédente des trois cas limites d'une part et, d'autre part, la variation continue des pentes des courbes $\alpha = \text{cte}$ et $\phi = \text{cte}$ nous amènent à multiplier Γ par un facteur proportionnel à ces pentes, ou du moins variant dans le même sens. Nous pouvons ainsi proposer une relation générale valable pour tous les rayons restants.

Si l'on connaît les paramètres α_1 et ϕ_1 d'un rayon restant de hauteur R_1 et de largeur Λ_1 , d'allure voisine de celle d'un rayon restant de hauteur R_0 et de largeur Λ_0 , les paramètres α_0 et ϕ_0 de ce dernier ont des valeurs très proches de

$$\alpha_0 = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 + \Gamma (1 - R_0) (R_0 - R_1) \right] \quad - 8 -$$

$$\phi_0 = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 - \Gamma R_0 (R_0 - R_1) \right] \quad - 9 -$$

3 - 2 - 5 - Conclusion

En résumé, pour un rayon restant isolé dans le spectre nous déterminons les paramètres à introduire dans une formule de KETTELER-HELMHOLTZ et permettant de calculer ce rayon restant, de la manière suivante :

- La fréquence propre U est la fréquence pour laquelle

$R = R^U$, R^U étant lu sur la courbe R^U fonction de R^M (Fig. 25). Pour les rayons extrêmement faibles U est pris au centre de la variation de R .

- La force d'oscillateur α est en première approximation donnée par

$$\alpha_1 = (\varepsilon_0 - 1)(v_m^2 - U^2)(1 - \frac{0,02}{R^M})$$

- L'amortissement ϕ est en première approximation déduit de la valeur de J lue sur les abaques (J, ε_0, R^U) par

$$\phi_1 = \alpha_1 / U J$$

- Le rayon restant calculé avec ces valeurs ayant une hauteur R_1 et une largeur Λ_1 différentes des valeurs observées R_0 et Λ_0 , on choisit les nouveaux paramètres par

$$\alpha_2 = \alpha_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 + \Gamma (1 - R_0)(R_0 - R_1) \right]$$

$$\phi_2 = \phi_1 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_1} \left[1 - \Gamma R_0 (R_0 - R_1) \right]$$

les valeurs de Γ étant à prendre sur la courbe $\Gamma(R^M)$, (Fig. 28). Si le rayon restant calculé avec α_2 et ϕ_2 , de largeur Λ_2 et hauteur R_2 ne coïncide pas suffisamment avec le rayon observé, on choisit alors de nouveaux paramètres α_3 et ϕ_3 par

$$\alpha_3 = \alpha_2 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_2} \left[1 + \Gamma (1 - R_0)(R_0 - R_2) \right]$$

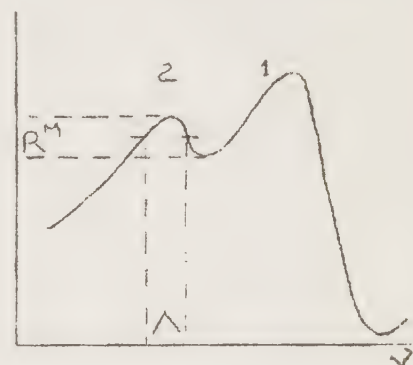
$$\phi_3 = \phi_2 \frac{\Lambda_0}{\Lambda_2} \left[1 - \Gamma R_0 (R_0 - R_2) \right]$$

Si le rayon restant calculé avec α_3 et ϕ_3 coïncide avec le rayon observé, ces valeurs α_3 et ϕ_3 sont la force et l'amortissement de ce dernier.

3 - 3 - Cas de rayons restants rapprochés dans le spectre.

Si les fréquences propres de plusieurs oscillateurs sont suffisamment rapprochées pour que les rayons restants correspondants empiètent les uns sur les autres il convient de prendre une formule de KETTELER-HELMHOLTZ à plusieurs termes. Les expressions mathématiques donnant J et α deviennent alors extrêmement compliquées et sans qu'il y soit possible de séparer les paramètres des divers oscillateurs; elles sont ainsi inexploitable. Nos observations nous permettent de façon empirique, de dire qu'on peut utiliser très souvent avec profit les résultats précédemment établis, à condition toutefois, par exemple pour le rayon 2 de la figure,

- de substituer à la valeur du maximum de réflexion, la différence de hauteur entre les deux extremums du rayon restant ;
- de mesurer la largeur de ce rayon à égale distance de ces extremums.



Ceci constituant une approximation supplémentaire, le cycle des calculs sera nécessairement un peu plus long que dans le cas d'un rayon restant isolé.

4 - DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA RELATION DE LORENTZ

Lors de la comparaison des formules de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ, nous avons vu que, dans le cas de plusieurs oscillateurs, les expressions de la constante diélectrique (relative) ϵ ne peuvent être rendues égales et donc qu'une courbe représentant la variation d'un pouvoir réflecteur calculé au moyen d'une relation de KETTELER-HELMHOLTZ ne peut pas représenter un pouvoir réflecteur calculé avec une relation de LORENTZ et inversement.

Ce fait est vrai du point de vue strictement mathématique, Il reste cependant à connaître l'écart qui peut exister entre deux courbes -les plus proches possibles - calculées avec chacune des deux formules. Si cet écart est suffisamment grand on pourra alors préciser la formule convenable ; par contre s'il est inférieur aux erreurs expérimentales dues à la mesure du pouvoir réflecteur nous devons admettre que les formules de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ sont aussi valables l'une que l'autre pour exprimer la dispersion optique dans un cristal.

Les paramètres A_i , F_i et V_i à introduire dans une formule de LORENTZ peuvent être déduits en première approximation des α_i , ϕ_i et U_i de la formule de KETTELER-HELMHOLTZ par

$$A_i = \alpha_i / d^2$$

$$F_i = \phi_i$$

$$V_i^2 = U_i^2 + b d A_i$$

Ces relations étant d'autant plus précises que les rayons restants sont séparés dans le spectre. Les déterminations préliminaires des α_i , ϕ_i et U_i , ne nécessitant pas le calcul du pouvoir réflecteur avec une formule de KETTELER-HELMHOLTZ, peuvent être utilisées ici.

D'autre part, les relations simples entre A_i et α_i et entre F_i et ϕ_i rendent applicable dans le calcul le processus d'ajustement des paramètres que nous avons élaboré dans le cas d'une formule de KETTELER-HELMHOLTZ.

5 - APPLICATION AU CALCUL DES SPECTRES DE REFLEXION DU
Sr (HCOO)₂ · 2 H₂O

Le calcul des spectres de réflexion à partir de formules de dispersion a été rendu possible par l'utilisation de l'ordinateur I B M du laboratoire de calcul numérique de la Faculté. Nous avons établi la programmation de ces calculs en langage FORTRAN. Ces programmes ont permis notamment outre notre travail sur le formiate de strontium dihydraté, des calculs sur les bromate et chlorate de sodium par DUVERNEY (108), sur le fluorure de magnésium par LALAUZE (126), sur le nitrate de strontium avec Mlle BON (127) et sur l'acétate de lithium avec CADENE (73).

Nous indiquons en appendice une programmation réalisant simultanément les calculs du spectre de réflexion avec les deux types de formules et donnant pour chaque longueur d'onde choisie à l'avance les valeurs des constantes optiques η et χ pour les deux formules et les écarts relatifs et absolus entre les deux pouvoirs réflecteurs.

5 - 1 - Formule de KETTELER-HELMHOLTZ.

Pour les vibrations B_3 du cristal de formiate de strontium dihydraté (cas de la vibration électrique incidente parallèle à la direction c du cristal) nous mentionnons dans le tableau IX les valeurs des paramètres obtenues par les calculs préliminaires à partir des R^U , J et v_m et les valeurs retenues après ajustement en amenant, au moyen d'une formule de KETTELER-HELMHOLTZ à douze termes, la courbe calculée en coïncidence avec la courbe observée (Fig. 30 et 31). Nous avons recherché cette coïncidence jusqu'à ce que les écarts entre les courbes calculée et observée soient nettement inférieurs aux erreurs de mesure des pouvoirs réflecteurs.

T A B L E A U IX

	V_M	R_M	R^U	J	V_m	U en cm^{-1}			α en cm^{-2}				ϕ en cm^{-1}			
						Préliminaire	Résultat	Ecart relatif en %	avec $\alpha = (\epsilon_o - 1)(V_m^2 - U^2)$	Ecart en %	avec $\alpha = (\epsilon_o - 1)(V_m^2 - U^2)$	R_M Ecart en %	Résultat	Préliminaire	Résultat	Ecart relatif en %
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	255	0,30	0,27	5,8	310	248	249	0,4	43.000	- 4	41.000	- 10	45.000	28	30	6
2	644	0,12	0,115	1,3	660	646	647	0,2	23.000	13	17.000	- 15	20.000	20	20	0
3	722	0,25	0,23	4,6	760	717	719	0,3	80.000	6	74.000	- 1	75.000	22	21	5
4	755	0,048	0,05	0,7	766	760	756	0,6	11.000	55	7.700	+ 35	5.000	14	11	21
5	853	0,125	0,124	2,4	896	852	851	0,1	95.000	18	80.000	+ 2	78.000	39	40	3
6	1366	0,49	0,40	11	1381	1363	1363	0	62.000	6	59.000	+ 2	58.000	3,9	4,1	5
7	1565	0,045	0,04	0,1	1580	1572	1570	0,2	31.000	60	17.000	+ 24	15.000	11	17,5	35
8	2720	0,052	0,04	0,1	2735	2730	2730	0	35.000	80	20.000	+ 60	8.000	7	20	65
9	2848	0,070	0,04	0,1	2855	2850	2850	0	35.000	14	25.000	- 17	30.000	9	10	5
10	3120	0,084	0,080	1,4	3230	3135	3140	0,2	750.000	37	570.000	+ 18	470.000	130	110	20
11		0,029				3260							60.000		135	
12	3275	0,029	0,045	0,5	3340	3320	3310	0,3	170.000	50	100.000	+ 20	80.000	60	100	40

Nous remarquons en comparant ces valeurs des paramètres que :

- pour U , les écarts relatifs (colonne 8) entre les déterminations préliminaires et les valeurs considérées comme définitives, sont très faibles et parfois nuls sauf pour la bande 4 extrêmement perturbée par l'oscillateur voisin 3,
- pour α (colonne 12) et pour ϕ (colonne 16) les écarts relatifs sont inférieurs à 20 % et parfois même à 5 % sauf pour les rayons restants très faibles, dont le maximum est de l'ordre de 0,05 ou moins et pour lesquels la détermination de J est rendue fort imprécise par la très grande pente des courbes de l'abaque ($J, \mathcal{E}_0, R^U$).

Pour les valeurs de J plus petites que l'unité on ne peut espérer obtenir qu'un ordre de grandeur de α et de ϕ . Notons aussi que le spectre (Fig. 10 et 11) étudié présente 10 maximums et un palier vers 3250 cm^{-1} ; au début des calculs nous n'avons par conséquent considéré seulement que 11 oscillateurs. Le douzième a du être introduit par la suite pour l'obtention du palier.

5 - 1 - 1 - Relation donnant α

Dans la colonne 9 du tableau IX sont indiqués les valeurs de α calculées par

$$\alpha = (\mathcal{E}_0 - 1) (v_m^2 - U^2)$$

et dans la colonne 10 l'écart relatif entre ces valeurs et les valeurs définitives.

En portant sur un graphique les écarts $\Delta\alpha/\alpha$ en fonction de R^M nous constatons que les points sont voisins (Fig. 29) de la courbe

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{0,02}{R^M}$$

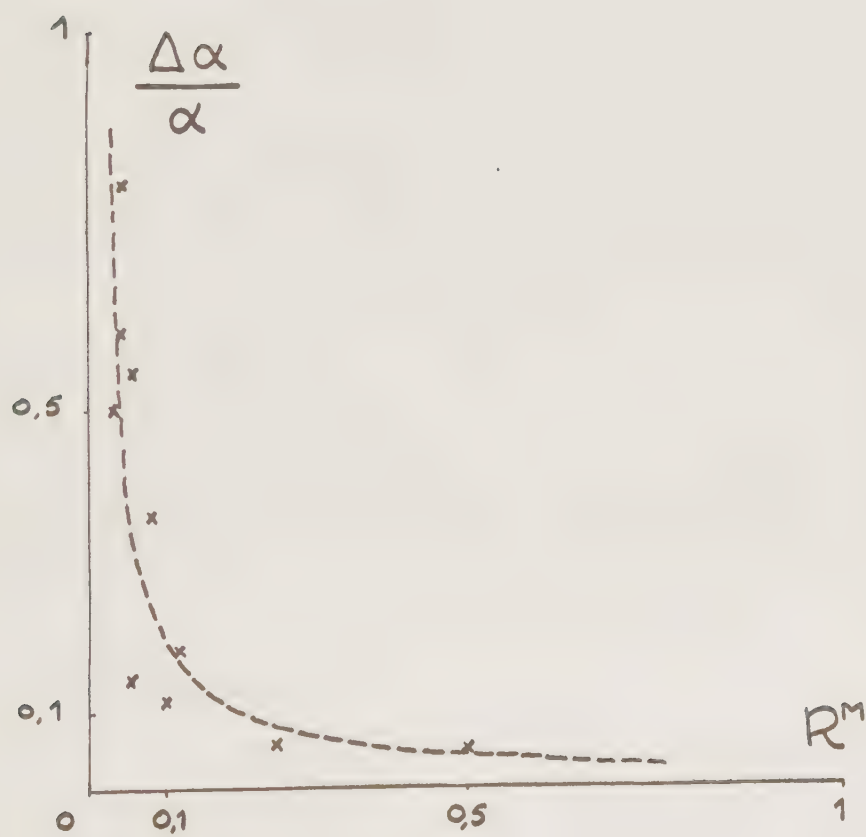


Fig. 29

(Le seul écart négatif est dû à la première bande dont la mesure complète n'a pu être réalisée et correspond donc à des valeurs trop approximatives pour qu'il en soit tenu compte ici).

Nous adoptons donc, pour représenter α d'une manière satisfaisante en première détermination, la nouvelle expression

$$\alpha = (\epsilon_0 - 1)(v_m^2 - u^2)\left(1 + \frac{0,02}{R^M}\right)$$

5 - 1 - 2 - Précision des résultats.

Les courbes calculées et observées ayant été amenées en coïncidence comme nous l'avons dit plus haut, nous ne devons tenir compte dans l'estimation de l'incertitude des résultats que de la précision de la mesure des pouvoirs réflecteurs.

- Précision sur U

La précision sur U est la même que la précision du pointé des longueurs d'onde le long du spectre. Elle dépend donc essentiellement des appareils dispersifs et des spectromètres utilisés.

- Précision sur α .

Les pouvoirs réflecteurs étant mesurés par comparaison à d'autres pouvoirs réflecteurs la courbe observée peut être une courbe affine de la courbe réelle. Ainsi les imprécisions de la mesure du pouvoir réflecteur ne portent que sur la hauteur des rayons restants et non sur la largeur mesurée à mi-hauteur.

La relation - 8 - se réduit alors à

$$\alpha_0 = x_1 \left[1 + \Gamma (1 - R_0)(R_0 - R_1) \right]$$

ou

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_1} = \Gamma (1 - R_0)(R_0 - R_1)$$

On doit donc prévoir une incertitude $\Delta\alpha$ sur α telle que

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \Gamma (1 - R^M) \cdot \Delta R^M$$

ou encore

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \Gamma R^M (1 - R^M) \frac{\Delta R^M}{R^M}$$

Le facteur $\Gamma R^M (1 - R^M)$ reste voisin de 1 pour $R^M > 0,20$ et compris entre 1 et 2 pour $R^M < 0,20$. On a donc

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \begin{cases} \frac{\Delta R^M}{R^M} & \text{pour } R^M > 0,20 \\ 2 \frac{\Delta R^M}{R^M} & \text{pour } R^M < 0,20 \end{cases}$$

- Précision sur ϕ .

De même nous pouvons déduire de la relation - 9 -

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \Gamma R^2 \frac{\Delta R}{R}$$

Pour les rayons restants tels que $R^M < 0,5$ nous pouvons prendre le terme ΓR^2 égal à 1. On a donc

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \begin{cases} \frac{\Delta R^M}{R^M} & \text{pour } R^M < 0,5 \\ \Gamma R^M \cdot \Delta R^M & \text{pour } R^M > 0,5 \end{cases}$$

5 - 1 - 3 - Résultats.

Nous donnons dans le tableau X les paramètres pour les trois spectres de réflexion (Fig. 10 et 11) d'un cristal de formiate de strontium dihydraté. Nous avons arrêté le calcul des paramètres lorsque les écarts entre les courbes calculées et les courbes observées étaient de l'ordre de 1 % sauf dans les régions de très grande variation du pouvoir réflecteur où des écarts de quelques centièmes ne modifient pas la forme de la courbe.

5 - 2 - Formule de LORENTZ.

D'après les tables d'OSBORN (110), dans le cas du cristal de formiate de strontium dihydraté dont la maille a pour dimensions

$$a = 7,33 \text{ \AA} \quad b = 12,0 \text{ \AA} \quad c = 7,14 \text{ \AA}$$

telles que

$$a/b = 0,609 \quad \text{et} \quad c/b = 0,593$$

les coefficients relatifs au champ de dépolariation sont

$$b_x = 0,389$$

$$b_y = 0,211$$

$$b_z = 0,400$$

La détermination préliminaire des paramètres de LORENTZ a été faite à partir des paramètres de KETTELER-HELMHOLTZ que nous avons évalués.

Nous avons obtenu avec une formule de LORENTZ une courbe calculée dont les écarts avec la courbe mesurée étaient du même ordre qu'avec une formule de KETTELER-HELMHOLTZ.

T A B L E A U X

// a (E ₁)			// b (E ₂)			// c (E ₃)		
U _{cm} ⁻¹	α _{cm} ⁻²	φ _{cm} ⁻¹	U	α	φ	U	α	φ
253	45.000	30	253	41.000	40	249	45.000	30
630	2.500	20	630	10.000	20			
645	10.000	20	645	22.000	20	647	20.000	20
710	12.000	21	710	16.000	21	719	75.000	21
			758	13.000	11	756	5.000	11
			877	78.000	40	851	78.000	40
1120	4.000	40	1120	8.000	40			
1365	6.000	4,1	1361	9.000	4,1	1363	58.000	4,1
1369,5	32.000	4,1	1367	17.000	4,1			
1375	23.000	2,6	1378	13.000	2,6			
1386	15.000	2,6	1386	28.000	2,6			
1596	440.000	17,5	1563	120.000	17,5	1570	13.000	17,5
			1584	210.000	17,5			
2730	2.000	20	2730	3.000	20	2730	8.000	20
2850	3.000	10	2850	11.000	10	2850	30.000	10
2920	20.000	50	2950	40.000	100			
3030	470.000	110						
			3090	170.000	100			
						3140	470.000	110
			3260	240.000	135	3260	60.000	135
						3310	80.000	100

Dans le tableau XI, nous comparons, pour la direction c du cristal, les valeurs définitives des paramètres à celles de départ déterminées par les relations approchées.

$$A = \alpha / d^2$$

$$F = \phi$$

$$V^2 = U^2 + b d A$$

La première relation permet d'obtenir seulement un ordre de grandeur de A (colonne 5) dans le cas des rayons restants rapprochés alors que

$$\sum \alpha_i = c^2 \cdot \sum A_i$$

est très bien vérifié. En effet

$$\frac{1}{d^2} \sum \alpha_i = 417.000$$

et

$$\sum A_i = 418.900$$

La deuxième relation nous paraît très valable puisque nous n'avons pas modifié les valeurs de l'amortissement. De même la troisième relation nous a permis de calculer la fréquence LORENTZ avec un écart au plus égal à 1 cm^{-1} .

Résultats

Nous indiquons dans le tableau XII les valeurs des paramètres à introduire dans une formule LORENTZ pour représenter les trois spectres de réflexion d'un cristal de formiate de strontium dihydraté.

T A B L E A U X I

	U cm ⁻¹	V cm ⁻¹		u cm ⁻²	A cm ⁻²			ø cm ⁻¹	F cm ⁻¹
		Prélimin.	Définitif		Prélimin.	Définitif	Ecart en %		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	249	273	272	45.000	20.000	15.200	24	30	30
2	647	651	651	20.000	8.900	5.400	39	20	20
3	719	733	732	75.000	33.400	26.300	21	21	21
4	756	757	758	5.000	2.200	3.900	43	11	11
5	851	863	864	78.000	34.700	41.800	17	40	40
6	1363	1368,7	1368,7	58.000	25.800	26.700	3	4,1	4,1
7	1570	1571	1571	13.000	5.800	6.000	4	17,5	17,5
8	2730	2730	2730	8.000	3.600	3.000	17	20	20
9	2850	2851	2851	30.000	13.400	11.600	14	10	10
10	3140	3160	3161	470.000	209.000	198.000	5	110	110
11	3260	3263	3263	60.000	26.700	35.500	25	135	135
12	3310	3313	3313	80.000	35.500	45.500	22	100	100

T A B L E A U X I I

// a (B ₁)			// b (B ₂)			// c (B ₃)		
V _{cm⁻¹}	A _{cm⁻²}	F _{cm⁻¹}	V	A	F	V	A	F
275	17.000	30	266	22.500	40	272	15.200	30
631	700	20	631	3.300	20			
646	4.200	20	648	12.500	20	651	5.400	20
711	5.100	21	711	9.200	21	732	26.300	21
			761	7.500	11	758	3.900	11
			884	48.200	40	864	41.800	40
1120	1.700	40	1120	5.000	40			
1365	600	4,1	1361,5	2.700	4,1			
1371	4.000	4,1	1367,7	7.500	4,1	1368,7	26.700	4,1
1377,6	9.700	2,6	1378,5	5.500	2,6			
1387,6	9.000	2,6	1387,7	18.700	2,6			
1630	196.000	17,5	1566	25.000	17,5	1571	6.000	17,5
			1597	184.000	17,5			
2730	800	20	2730	1.800	20	2730	3.000	20
2851	1.200	10	2851	6.500	10	2851	11.600	10
2925	6.000	50	2955	18.000	100			
3050	210.000	110						
			3095	105.000	100			
						3160	198.000	110
			3267	140.000	135	3263	35.500	135
						3313	45.500	100

5 - 3 - Comparaison des spectres calculés avec les deux formules de dispersion.

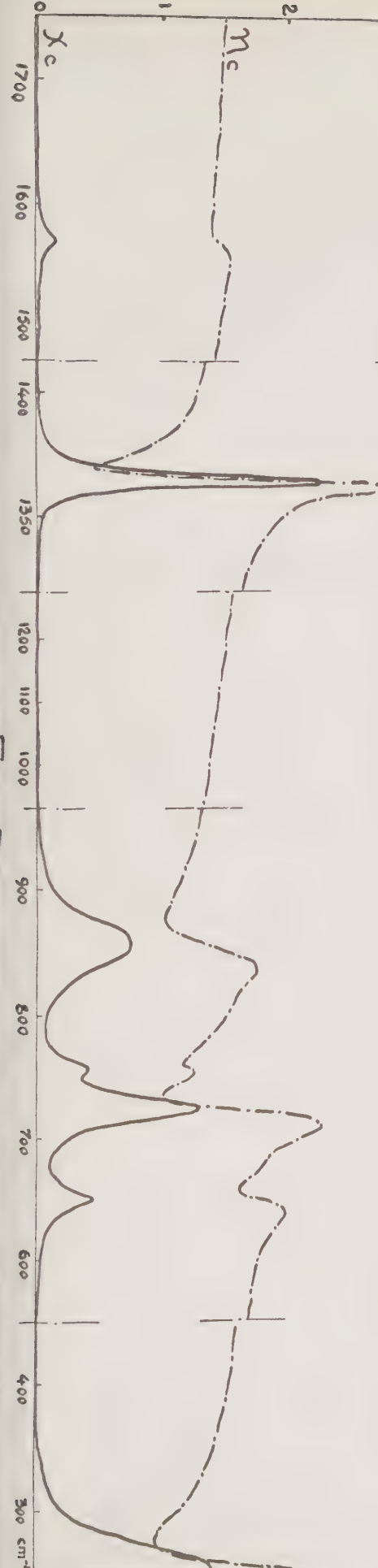
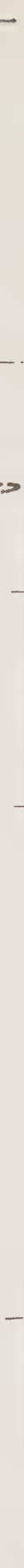
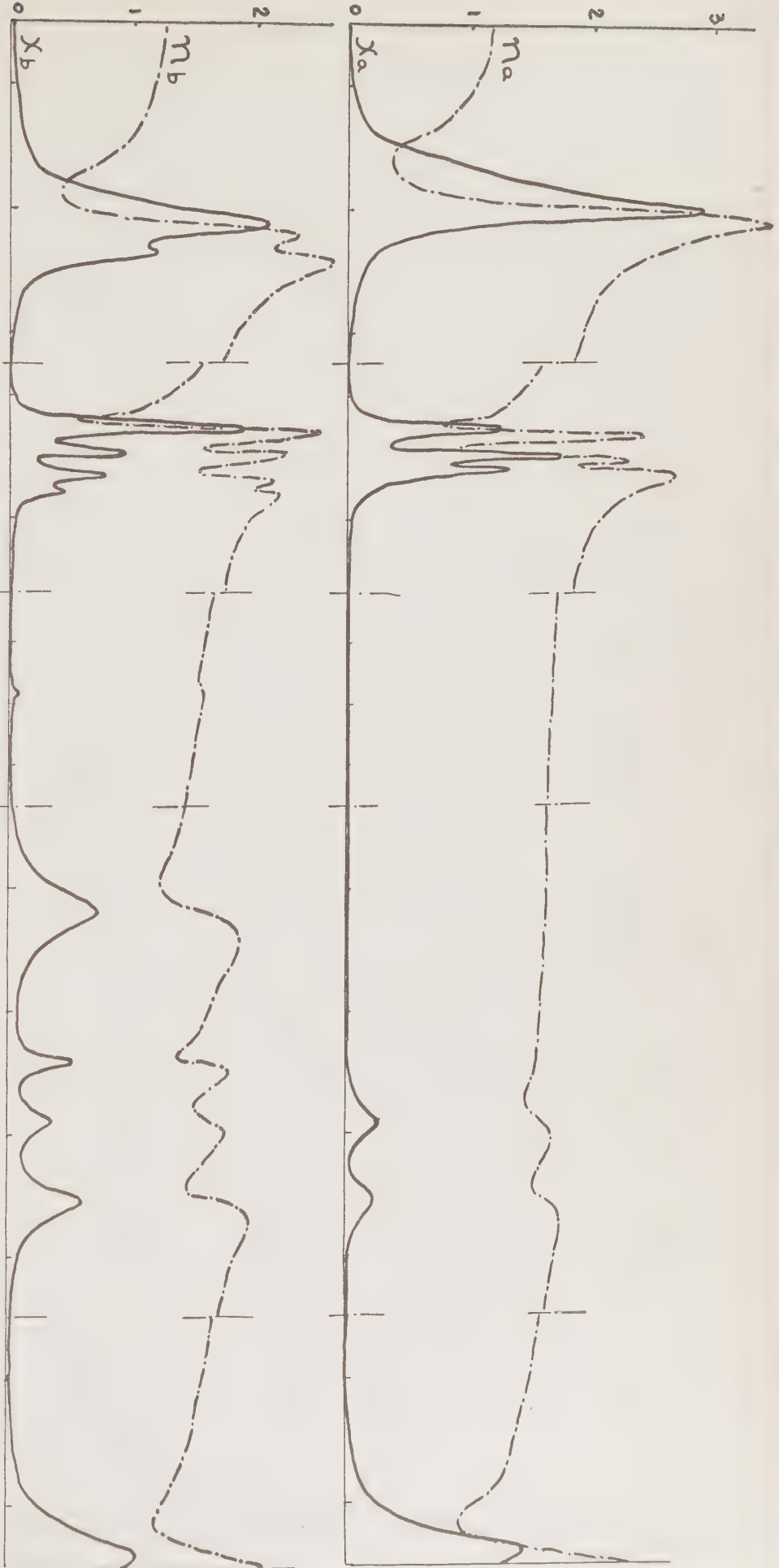
Nous avons pu, dans le cas des trois spectres de réflexion du formiate de strontium dihydraté, trouver les paramètres à introduire dans une formule de KETTELER-HELMHOLTZ et dans une formule de LORENTZ permettant de calculer ces spectres avec un accord supérieur à la précision des mesures, pour chacune des deux formules de dispersion. Au moment où nous avons arrêté nos calculs et sans préjuger de ce que pourrait apporter un nouvel ajustement des paramètres, les écarts absolus entre les pouvoirs réflecteurs calculés avec l'une ou l'autre des formules, ont toujours été réduits à moins de 0,01 et souvent à moins de 0,001 (voir dernière colonne du tableau de résultats pour la direction c du cristal, en appendice).

Leurs écarts relatifs (avant-dernière colonne) restent presque toujours inférieurs à 1 % sauf dans les régions à forte pente ou pour des réflexions inférieures à 0,02. Ces derniers écarts très sensibles ne peuvent malheureusement pas être exploités pour opérer un choix entre les deux formules car les mesures d'intensité réfléchie très faible ne sont pas encore suffisamment précises.

Il apparaît donc que les deux représentations de la constante diélectrique, bien que mathématiquement non identiques, sont très proches et que nous pouvons les considérer aussi valables l'une que l'autre, du moins pour les spectres que nous avons étudiés.

6 - CONSTANTES OPTIQUES n et χ

Le calcul du pouvoir réflecteur à partir de la constante diélectrique ϵ nécessite le calcul de l'indice de réfraction n et de l'indice d'extinction χ . Les figures 30 et 31 représentent la variation de ces constantes optiques en fonction



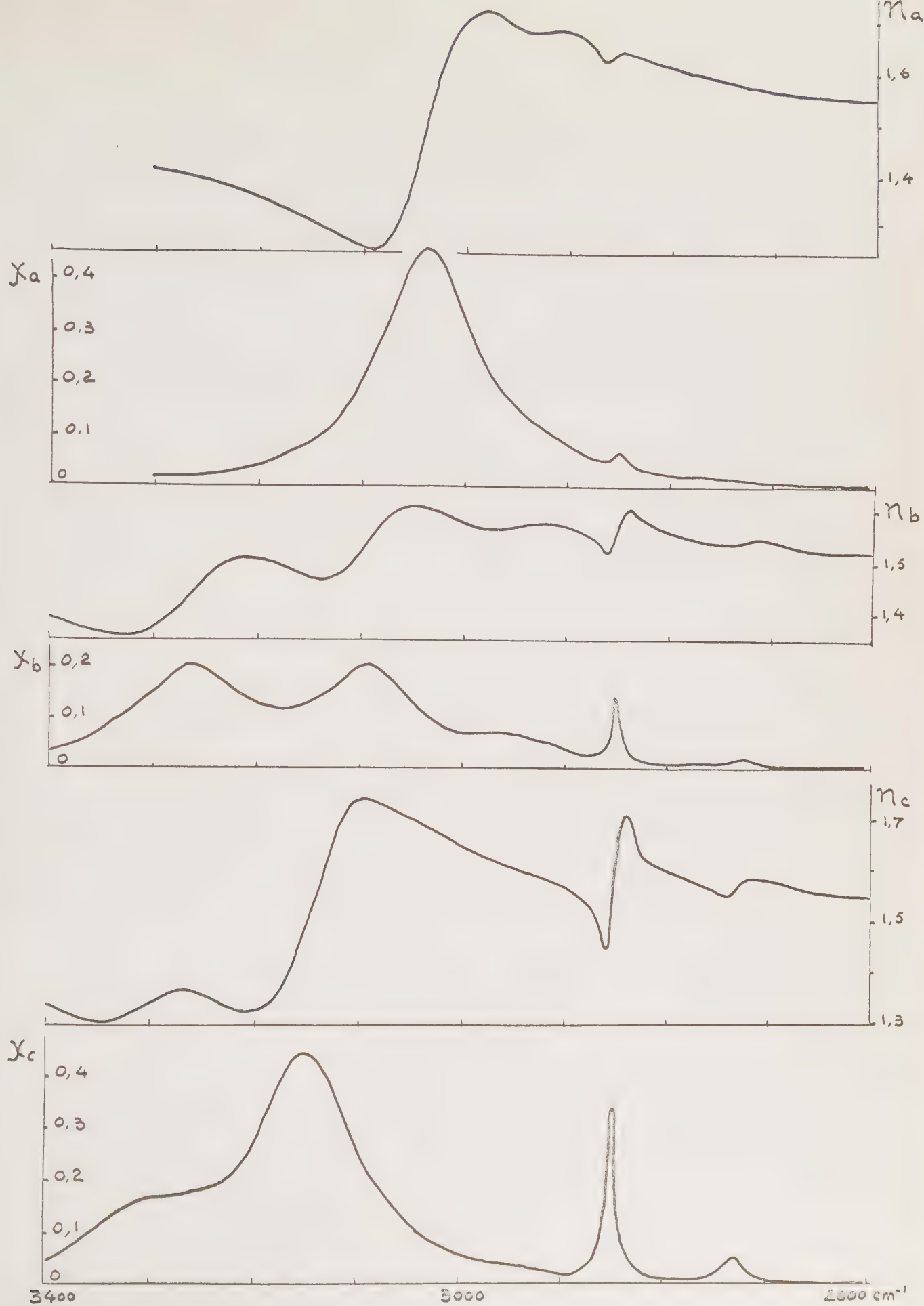


Fig. 31

de ν pour chacune des trois directions principales du cristal de formiate de strontium dihydraté. Les valeurs de ces constantes calculées par une formule de KETTELER-HELMHOLTZ et par une formule de LORENTZ ne peuvent être dissociées sur la figure (voir colonne 2-3 et 5-6 du tableau de résultats en appendice.)

7 - SPECTRES D'ABSORPTION - MOMENTS DE TRANSITION.

On sait que les vibrations actives en absorption infrarouge sont celles qui sont accompagnées d'une variation $\vec{M}$ du moment dipolaire électrique créé par le mouvement des charges électriques dans le cristal (69) (129). L'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle au produit scalaire.

$$\vec{M} \cdot \vec{E}$$

$\vec{E}$ désignant le champ électrique de l'onde lumineuse.

Au moyen des mesures d'absorption, effectuées en lumière quasi parallèle et sous incidence très voisine de la normale on obtient donc, par la mesure de l'intensité, une grandeur proportionnelle au carré de la projection de la variation du moment sur la direction principale étudiée.

L'intensité d'une bande d'absorption est définie par l'intégration du coefficient d'absorption

$$\int_0^{\infty} K \cdot d\nu$$

et la mécanique quantique permet d'écrire

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} K \cdot d\nu &= h \beta N U \\ &= \frac{8 \pi^3}{3 h c} N U M^2 \end{aligned}$$

where ω is the angular frequency, ω_0 is the natural frequency, γ is the damping coefficient, x_0 is the initial displacement, $\dot{x}_0$ is the initial velocity, and $\ddot{x}_0$ is the initial acceleration.

It is also possible to express the above differential equation in the form

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

where γ is the damping coefficient, ω_0 is the natural frequency, and x is the displacement.

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

The characteristic equation of the above differential equation is $\lambda^2 + 2\gamma\lambda + \omega_0^2 = 0$. The roots of this equation are $\lambda = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2}$.

$$\lambda = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2}$$

There are three cases to be considered: (1) $\gamma < \omega_0$, (2) $\gamma = \omega_0$, and (3) $\gamma > \omega_0$. In each case, the solution of the differential equation is given by

where x_0 is the initial displacement, $\dot{x}_0$ is the initial velocity, and $\ddot{x}_0$ is the initial acceleration.

$$x = x_0 e^{-\gamma t} \cos(\omega_d t) + \frac{\dot{x}_0}{\omega_d} e^{-\gamma t} \sin(\omega_d t)$$

where $\omega_d = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ is the damped natural frequency. In the case of overdamping ($\gamma > \omega_0$), the solution is given by $x = x_0 e^{-\gamma t} + \frac{\dot{x}_0}{\gamma} e^{-\gamma t}$.

Nous pouvons justifier le choix de cette représentation du coefficient d'absorption, par le fait que, parmi les nombreuses fonctions proposées (128) pour exprimer la forme d'une bande d'absorption, celle-ci présente l'avantage de passer par un maximum pour la fréquence U . Or nous savons que cette fréquence propre U qui est aussi la fréquence des ondes élastiques transversales de polarisation (122) doit correspondre au maximum d'absorption comme cela a été vérifié pour des cristaux dont on connaissait les spectres d'absorption et de réflexion (121) (130).

Nous avons ainsi, avec les paramètres introduits dans une relation de KETTELER-HELMHOLTZ pour calculer le spectre de réflexion, évalué les grandeurs caractéristiques du spectre d'absorption du formiate de strontium dihydraté, à savoir :

- les fréquences d'absorption U_i
- les intensités d'absorption égales à $\pi^2 \alpha_i$
- les largeurs de bandes mesurées à mi-hauteur ou amortissements des vibrations ϕ_i .

Dans les modes de vibrations tous les atomes congruents, c'est-à-dire cristallographiquement équivalents, vibrent en phase avec la même amplitude (131), ce qui permet de ramener l'étude du cristal à l'étude de la maille et même seulement à l'étude des motifs de base de la maille si le degré de symétrie de celle-ci est supérieur à 1. Lorsque les vibrations fondamentales de ces motifs conservent leur individualité bien marquée dans le cristal, c'est-à-dire dans le cas où les couplages avec d'autres vibrations apparaissent du second ordre, nous pourrions alors notamment, par la connaissance des valeurs α_i déterminer l'orientation des variations des moments électriques liés directement à l'orientation des motifs dans le cristal.

8 - THEORIES RECENTES

Des études théoriques récentes (BILZ (132), COWLEY (133)) sur les vibrations de réseaux dans les cristaux tendent à considérer l'amortissement comme une fonction de la fréquence. Les applications de ces théories, limitées à l'étude des vibrations de réseaux des cristaux cubiques diatomiques, nécessitent la connaissance des termes anharmoniques du potentiel dans le cristal jusqu'au quatrième ordre.

Il semblerait que dans certains cas les spectres calculés à partir de ces théories, par exemple pour FLI (134), soient en moins bonne coïncidence avec les spectres mesurés que ceux calculés (135) par une relation de KETTELER-HELMHOLTZ.

Quoiqu'il en soit il ne fait pas de doute que l'extension de ces théories aux cristaux ioniques demandera encore beaucoup de temps et que leur complexité même exigera pour leur vérification expérimentale :

- des mesures de pouvoirs réflecteurs d'une précision bien supérieure à celles que l'on peut espérer aujourd'hui,
- la connaissance des termes anharmoniques du potentiel jusqu'à un ordre élevé et par conséquent les moyen d'évaluer ces termes.

C H A P I T R E I I I

S T R U C T U R E C R I S T A L L I N E

D U F O R M I A T E D E S T R O N T I U M D I H Y D R A T E

I - INTRODUCTION.

Dans le premier chapitre nous avons identifié les différents oscillateurs donnant lieu à des anomalies de dispersion dans les spectres infrarouges d'un cristal de formiate de strontium dihydraté. Dans le deuxième chapitre nous avons calculé les fréquences propres et les forces de ces oscillateurs.

Nous allons maintenant à partir de ces résultats essayer de bâtir un modèle de structure pour le cristal. Nous pouvons en effet déterminer l'orientation des deux familles d'ions formiates dans la maille par des calculs sur les forces d'oscillateurs. Il s'agit donc de rechercher systématiquement les différentes possibilités de placer dans une maille, autour des quatre ions strontiums dont les positions sont connues, les deux familles de quatre ions formiates et les deux familles de quatre molécules d'eau. Nous tiendrons compte pour cela

- des relations de coordination des strontiums avec les oxygènes en dénombrant tous les cas à envisager,
- des impératifs d'encombrement stérique de tous les atomes lors des essais de construction des modèles de structure pour chaque cas - ce qui limite le nombre de modèles à quelques unités,
- des forces électrostatiques et des transferts de charge où les molécules d'eau interviennent par leurs liaisons hydrogène.

2 - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.

La détermination, par l'étude aux rayons X, de la structure cristalline du formiate de strontium dihydraté a été abordée en 1928 par NITTA (9) qui n'a pu mener son travail jusqu'à la fin : " there are too many parameters to be evaluated ".

Il a cependant mesuré les cotés de la maille

$$a = 7,30 \text{ \AA} \quad b = 11,99 \text{ \AA} \quad c = 7,13 \text{ \AA}$$

et précisé le groupe de symétrie spatiale du cristal à savoir

$$P \quad 2_1 \quad 2_1 \quad 2_1$$

Ce groupe de la classe hémédrique holaxe orthorhombique est caractérisé par une maille parallélipédique rectangle simple et trois axes de symétrie hélicoïdaux d'ordre deux ne se coupant pas (Fig. 32).

Ces dernières années deux structures du cristal ont été publiées indépendamment et à peu près à la même époque (13) (14). Ces travaux ont amené leurs auteurs à des conclusions différentes, notamment sur l'orientation des ions formiates et sur leurs positions dans la maille. Ces différences sont probablement dues à l'imprécision des mesures photométriques visuelles et à la difficulté de l'étude aux rayons X de cristaux contenant :

- d'une part des atomes lourds - ici le strontium - dont la diffusion est telle qu'elle gêne considérablement la lecture des clichés,
- d'autre part des atomes de numéros atomiques voisins - ici les atomes de carbone et ceux d'oxygène - ou des atomes de même espèce appartenant à différents motifs - ici les oxygènes des ions formiates et ceux des molécules d'eau.

Il ressort cependant de ces travaux que la position des atomes de strontium peut être considérée comme bien déterminée et nous n'en retiendrons que ce résultat (Fig. 32).

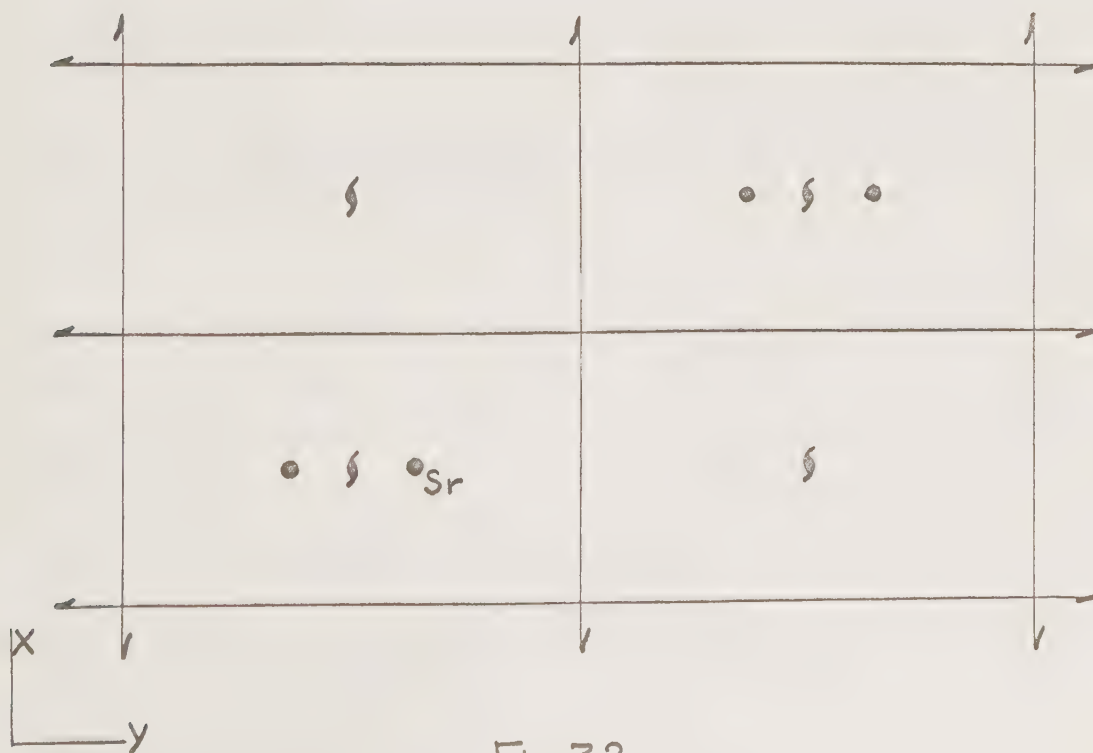


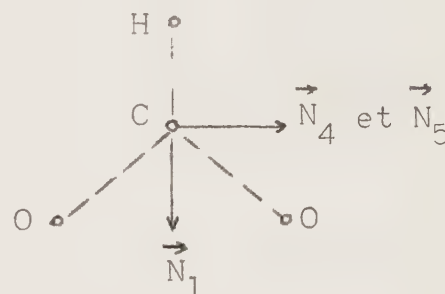
Fig 32

3 - ORIENTATION DES IONS FORMIATES.

Dans les spectres de réflexion nous avons pu séparer totalement les vibrations ν_5 de chacun des deux ions formiates et en partie seulement leurs vibrations ν_1 et ν_4 (voir tableau V).

En supposant que les ions HCOO^- sont plans et de symétrie mm^2 nous devons vérifier

- l'orthogonalité des vecteurs unitaires relatifs aux variations de moment dipolaire pour les vibrations ν_1 (de type a_1) et ν_4 (de type b_1) d'une part, et pour ν_1 et ν_5 (de type b_1) d'autre part,



- le parallélisme des vecteurs unitaires relatifs aux variations de moment dipolaire pour les vibrations ν_4 et ν_5 .

3 - 1 - Vibration de déformation CH dans le plan ν_5 (1375 - 1386 cm^{-1}).

Soit $\vec{N}_5$ le vecteur unitaire de la direction de la variation du moment dipolaire créé par la vibration de déformation CH dans le plan pour l'ion I, $\vec{N}'_5$ le vecteur similaire pour l'ion II et $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ les vecteurs unitaires des directions a , b , c du cristal. Les vibrations ν_5 sont bien séparées pour les directions a et b suivant lesquelles elles entraînent des variations de pouvoir réflecteur. Nous pouvons écrire à la suite des considérations du paragraphe 7 du second chapitre, compte tenu des valeurs du Tableau X :

$$\vec{N}_5 = \pm 0,77 \vec{x} \pm 0,58 \vec{y}$$

$$\vec{N}'_5 = \pm 0,59 \vec{x} \pm 0,81 \vec{y}$$

Nous notons que l'absence de rayons restants suivant la direction c du cristal dans la région spectrale de ν_5 , implique pour chaque ion que leurs deux atomes d'oxygène soient dans un plan perpendiculaire à c .

3 - 2 - Vibration de valence symétrique ν_1 (1361 - 1369 cm^{-1})

Soit $\vec{N}_1$ le vecteur unitaire de la direction de la variation du moment dipolaire créée par la vibration de valence symétrique ν_1 pour l'ion I et $\vec{N}'_1$ le vecteur similaire pour l'ion II. Les vibrations ν_{1z} et ν'_{1z} n'étant pas séparées nous supposons, pour continuer le calcul, que les variations de moment dipolaire dues aux vibrations ν_1 et ν'_1 sont égales pour les deux ions formiates.

Nous pouvons alors écrire à partir des valeurs du tableau X :

$$\vec{N}_1 = (\sqrt{6} \vec{x} + \sqrt{9} \vec{y} + \sqrt{h} \vec{z}) (6 + 9 + h)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\vec{N}'_1 = (\sqrt{32} \vec{x} + \sqrt{17} \vec{y} + \sqrt{h'} \vec{z}) (32 + 17 + h')^{-\frac{1}{2}}$$

avec $6 + 9 + h = 32 + 17 + h'$

et $h + h' = 58$

d'où $\vec{N}_1 = \pm 0,31 \vec{x} \pm 0,38 \vec{y} \pm 0,87 \vec{z}$

$$\vec{N}'_1 = \pm 0,72 \vec{x} \pm 0,53 \vec{y} \pm 0,44 \vec{z}$$

3 - 3 - Vibration de valence antisymétrique ν_4 (1563 - 1596 cm^{-1})

Soit $\vec{N}_4$ et $\vec{N}'_4$ les vecteurs relatifs à cette vibration pour chacun des deux ions. Les vibrations ν_{4x} et ν'_{4x} n'étant pas séparées nous supposons comme précédemment que les variations des moments dipolaires dues aux vibrations ν_4 et ν'_4 sont égales pour les deux ions. Avec les valeurs du

tableau X, nous obtenons :

$$\vec{N}_4 = \pm 0,83 \vec{x} \pm 0,56 \vec{y}$$

$$\vec{N}'_4 = \pm 0,67 \vec{x} \pm 0,74 \vec{y}$$

3 - 4 - Relations d'angle entre les vecteurs $\vec{N}_1$, $\vec{N}_4$ et $\vec{N}_5$

Nous indiquons dans le tableau suivant les valeurs des angles qui correspondraient à un motif de symétrie $mm2$ et celles que nous avons déterminées à partir des mesures de spectres de réflexion

		$\vec{N}_1 \cdot \vec{N}_4$	$\vec{N}_1 \cdot \vec{N}_5$	$\vec{N}_4 \cdot \vec{N}_5$
motif symétrique		90°	90°	0°
observé	ion I	$> 87^\circ$	$> 86^\circ$	$< 15^\circ$
	ion II	$> 89^\circ$	$> 83^\circ$	$< 10^\circ$

La comparaison de ces valeurs fait apparaître un bon accord entre nos mesures et une structure symétrique des ions formiates dans le cristal.

3 - 5 - Cas des autres vibrations.

Les autres vibrations internes des ions formiates ν_2 , ν_3 et ν_6 ne donnent pas lieu à des dédoublements de bandes et il est impossible de dissocier dans les spectres les contributions de chacun des deux ions.

D'autre part aucune de ces vibrations ne se prête à des déductions même qualitatives. En effet :

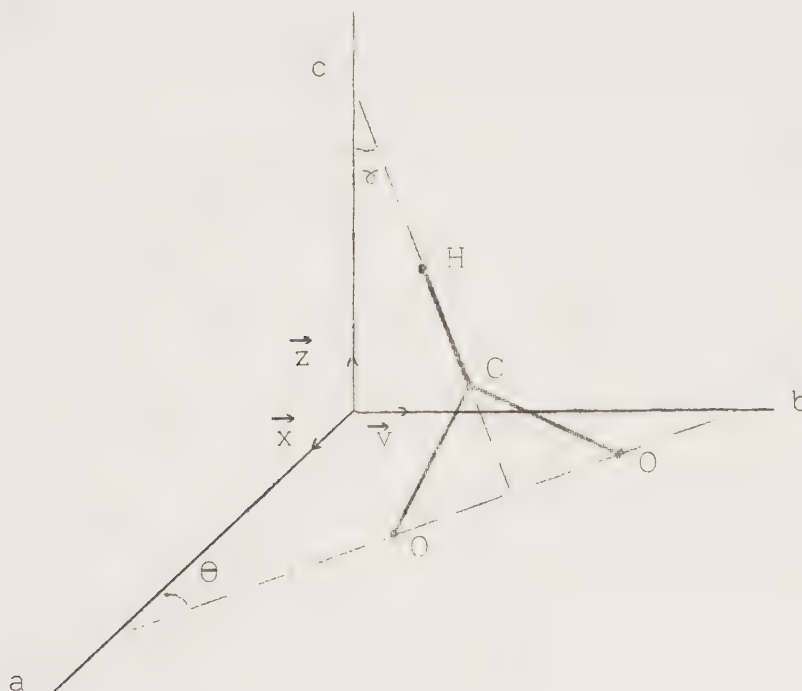
- les vibrations ν_2 (à 2850 cm^{-1}) n'entraînent que de faibles variations du pouvoir réflecteur (inférieures à 4 %) et sont

manifestement perturbées par une résonance de Fermi avec l'harmonique $2\nu_5$ (à 2730 cm^{-1}) dont l'attribution à la suite de l'étude des composés deutérés est certaine ;

- les vibrations ν_3 (à $710 - 719\text{ cm}^{-1}$) sont fortement perturbées par un couplage avec les vibrations voisines des molécules d'eau comme nous l'avons observé (Chap. I - parag. 3-2-2)
- les vibrations ν_6 (à 1120 cm^{-1}) ne créent que de très faibles variations du pouvoir réflecteur - inférieures à 0,5 % - à peine décelables.

3 - 6 - Orientation des ions dans la maille.

On peut repérer l'orientation du plan d'un ion formiate par les angles α (angle du plan HCOO et de la direction c) et θ (angle de la trace du plan HCOO dans un plan ab et la direction a).



Nous avons immédiatement

- pour l'ion I

$$\varphi = \arccos (\vec{N}_1 \cdot \vec{z}) = \pm 29^\circ + K\pi$$

$$\theta = \arccos (\vec{N}_5 \cdot \vec{x}) = \pm 39^\circ + K\pi$$

- pour l'ion II

$$\varphi' = \arccos (\vec{N}'_1 \cdot \vec{z}) = \pm 64^\circ + K\pi$$

$$\theta' = \arccos (\vec{N}'_5 \cdot \vec{x}) = \pm 54^\circ + K\pi$$

Précision de ces déterminations.

Le calcul de la prévision d'erreur sur les angles φ , φ' , θ et θ' en appliquant les relations du paragraphe 5-1-2 du chapitre II nous permet d'exprimer les incertitudes sur ces angles en fonction de l'erreur relative S sur la mesure du pouvoir réflecteur à son maximum. Pour les valeurs des angles précédemment déterminées nous trouvons :

$$\Delta \varphi \neq \Delta \varphi' \neq 35 S$$

$$\Delta \theta \neq \Delta \theta' \neq 30 S$$

les $\Delta \varphi \dots \Delta \theta'$ étant exprimés en degrés. Si nous admettons pour S une valeur de 0,03 il s'en suit une incertitude de l'ordre de 1 degré pour ces quatre angles.

Nous avons ainsi déterminé pour chaque ion formiate huit orientations équivalentes, quatre d'entre elles se déduisant l'une de l'autre par les opérations de symétrie du groupe ponctuel du cristal et les quatre autres se déduisant des premières par symétrie dans des miroirs contenant les axes de symétrie (du groupe ponctuel). Ces deux ensembles d'orientations correspondent donc aux deux structures énantiomorphes du cristal (Fig. 33).

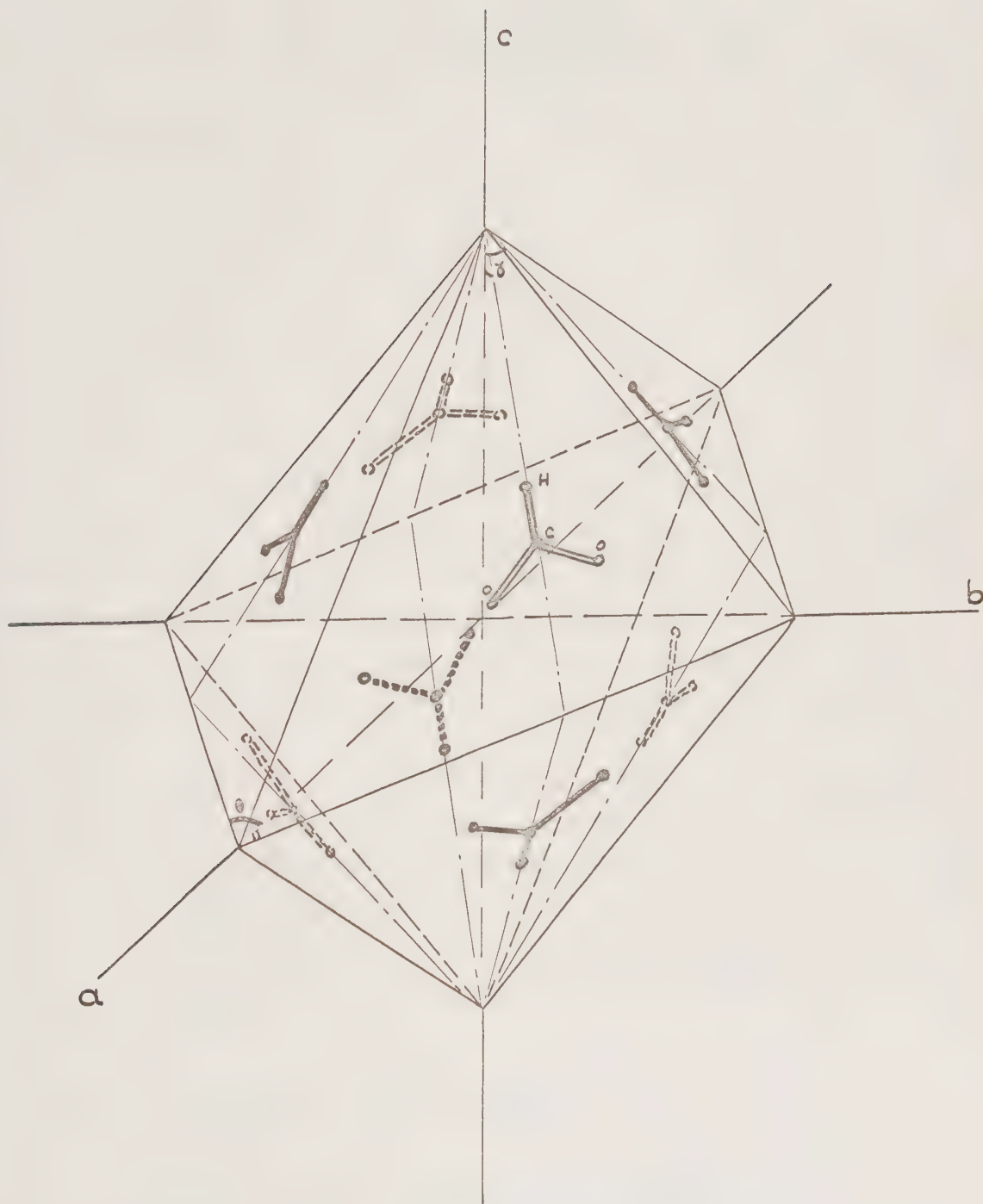


Fig. 33

4 - ENCOMBREMENT DU AUX IONS FORMIATES.

Pour déterminer l'encombrement des ions formiates que nous pouvons considérer semblables il faut connaître :

- l'angle $\hat{OCO}$
- les distances C-O et C-H
- les rayons de Van der Waals des différents atomes.

4 - 1 - Angle $\hat{OCO}$.

Nous pourrions à partir des fréquences des modes normaux de vibration des ions formiates, calculer les angles $\hat{OCO}$ (136). Il nous faudrait pour cela choisir une hypothèse soit de forces de valence, soit de forces centrales, soit de forces plus générales. Le choix de ces hypothèses est fort délicat et les valeurs des angles obtenues par ces calculs sont très rarement concordantes avec les déterminations aux rayons X.

Nous avons vu, par comparaison avec les spectres d'autres formiates que les ions $HCOO^-$ gardaient dans le cristal une individualité bien marquée. Nous adopterons donc pour les angles $\hat{OCO}$ une valeur moyenne de 125° (à 1 ou 2° près) déduite des déterminations antérieures sur des cristaux de formiates et oxalates où ces angles restent très voisins (tableau XIII).

4 - 2 - Distances C-O et C-H.

A partir des conclusions de MARGOSHES et al. (147) sur la relation entre la longueur C-O et la fréquence de la vibration antisymétrique du groupement carboxyle, nous pouvons évaluer la distance C-O à

$$1,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

TABLEAU XIII

Cristal	$\hat{\text{OCO}}$ en °	C-O en Å	C-H en Å		Référ.
NaHCOO	124	1,27 ± 0,01		Rayons X	137
Ca(HCOO) ₂	127	1,24 - 1,26		"	19
général		1,2 1,5	1,14		138
Sr(HCOO) ₂	126 - 127	1,25 - 1,26 ± 0,03		Rayons X	139
Sr(HCOO) ₂	126 - 128	1,24 - 1,26		"	17
Cu(HCOO) ₂ , 4H ₂ O	120	1,25 - 1,26		"	140
Mg(HCOO) ₂ , 2H ₂ O	125 ± 4	1,26 - 1,28 ± 0,03		"	141
"	123 ± 4	1,25 - 1,26 ± 0,03			
Mn(HCOO) ₂ , 2H ₂ O	126 ± 4	1,25 - 1,26 ± 0,03		"	141
"	128 ± 4	1,25 - 1,27 ± 0,03			
Cu(HCOO) ₂ , 2H ₂ O		1,19 - 1,29		"	142
"		1,21 - 1,27			
Cu(HCOO) ₂ , 4H ₂ O		1,25 - 1,26		"	142
CuBa ₂ (HCOO) ₆ , 4H ₂ O		1,13 - 1,24		"	142
"		1,26 - 1,35			
(K COO) ₂ , H ₂ O	126 ± 1	1,24 - 1,25 ± 0,01		"	144
(RbCOO) ₂ , H ₂ O	125 ± 1	1,27 - 1,27 ± 0,03		"	145
Cu(HCOO) ₂ , 4H ₂ O	122 ± 1	1,23 - 1,26 ± 0,01	1,03 ± 0,03	Diff. Neu- trons	143
général			1,05 ± 0,05		146

Cette valeur est très proche de celles observées sur d'autres formiates ou oxalates (tableau XIII).

Nous adopterons pour la distance C-H la valeur (146)

$$1,05 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

4 - 3 - Rayons de Van der Waals.

Les valeurs de ces rayons sont connues (138) (146)

$$\text{Sr} \quad 1,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\text{H} \quad 1,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\text{C} \quad 1,44 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$\text{O} \quad 1,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

5 - ORIENTATION DES MOLECULES D'EAU

Nous avons observé dans les spectres de réflexion du cristal deux régions d'activité des molécules d'eau :

- de 600 à 900 cm^{-1} avec les rotations gênées ν_{13} et ν_{14}

- de 3000 à 3300 cm^{-1} avec les vibrations de valence ν_{10} et ν_{12} .

5 - 1 - Etude des mesures sur ν_{13} et ν_{14} .

Les vibrations ν_{13} et ν_{14} de chacune des deux molécules d'eau ont pu être nettement séparées dans les spectres de réflexion à basse température (Fig. 19 à 22). L'apparition très marquée de ces vibrations dans le spectre de réflexion indique que les deux molécules d'eau sont coordonnées à l'ion métallique (44) (49) (51) (54) comme il semble bien admis actuellement (56) (58) (59). Par contre nous avons vu

(tableau II) que les attributions de ces vibrations furent parfois inversées (52) (54) suivant les critères envisagés. Nous notons aussi qu'aucune étude en lumière polarisée - à notre connaissance - n'a été réalisée sur ces vibrations.

Si les perturbations ne sont pas trop importantes nous devrions pouvoir vérifier que les variations de moments dipolaires pour ν_{13} (de type b_1) - parallèlement à la bissectrice extérieure de HOH et pour ν_{14} (de type b_2) - perpendiculairement au plan HOH - sont orthogonales.

A partir des spectres de réflexion à basse température nous avons calculé les forces d'oscillateurs α pour ces vibrations.

		// a		// b		// c	
		ν cm ⁻¹	$10^{-3} \alpha$ cm ⁻²	ν cm ⁻¹	$10^{-3} \alpha$ cm ⁻²	ν cm ⁻¹	$10^{-3} \alpha$ cm ⁻²
H ₂ O ^I	ν_{13}	860	6,1	874	5	862	39
	ν_{14}	660	4	657	10	661	5
H ₂ C ^{II}	ν'_{13}	891	6	887	40		0
	ν'_{14}	666	8	667	22	666	15

Nous pouvons expliciter les vecteurs unitaires $\vec{N}_{13}$, $\vec{N}_{14}$ et $\vec{N}'_{13}$, $\vec{N}'_{14}$ liés aux variations des moments électriques dues aux vibrations ν_{13} et ν'_{14} pour chacune des deux molécules d'eau.

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{I}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{N}_{13} = \pm 0,35 \vec{x} \pm 0,32 \vec{y} \pm 0,88 \vec{z} \\ \vec{N}_{14} = \pm 0,46 \vec{x} \pm 0,73 \vec{y} \pm 0,51 \vec{z} \end{array} \right.$$

$$\text{H}_2\text{O}^{\text{II}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{N}'_{13} = \pm 0,36 \vec{x} \pm 0,93 \vec{y} \\ \vec{N}'_{14} = \pm 0,42 \vec{x} \pm 0,70 \vec{y} \pm 0,58 \vec{z} \end{array} \right.$$

Les angles - les plus proches de 90° - que font ces vecteurs entre eux sont

$$\text{- pour } \text{H}_2\text{O}^{\text{I}} \quad \vec{\text{N}}_{13} \cdot \vec{\text{N}}_{14} = 87^\circ$$

$$\text{- pour } \text{H}_2\text{O}^{\text{II}} \quad \vec{\text{N}}'_{13} \cdot \vec{\text{N}}'_{14} = 61^\circ$$

Il semblerait donc que les variations de moments dipolaires dues aux vibrations ν_{13} et ν_{14} ne soient pas orthogonales et par conséquent que l'attribution de ces vibrations à des rotations gênées autour d'axes bien déterminés par rapport à la molécule d'eau soit très délicate à établir.

Personnellement nous n'avons pas de données expérimentales suffisantes - résultant de l'étude en lumière polarisée de cristaux à motif monohydraté et de structure connue - pour proposer une attribution plus précise à ν_{13} et ν_{14} en accord avec nos mesures. Il semble cependant raisonnable d'attribuer ces vibrations à des rotations gênées dépendant essentiellement du voisinage immédiat des molécules. De toutes façons nous ne pouvons pas utiliser nos observations sur ces rayons restants pour orienter les molécules d'eau dans le cristal.

5 - 2 - Etude des mesures sur ν_{10} et ν_{12} .

Depuis le début des études en spectrométrie infrarouge ou en diffusion Raman on sait que les molécules d'eau libres ou dans les cristaux hydratés possèdent des vibrations dans la région $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. Ces vibrations ont été par la suite différenciées en vibration de valence symétrique et vibration antisymétrique. Puis les techniques infrarouge et Raman ont acquis la réputation de permettre l'orientation des molécules d'eau dans les cristaux par l'étude de ces vibrations (148).

Il semblerait pourtant que les considérations habituelles sur les molécules triatomiques symétriques - les seules qui aboutiraient à une orientation des molécules d'eau - ne puissent pas s'appliquer aux molécules d'eau incluses dans un cristal. Cette conclusion résulte des tentatives d'orientation de telles molécules, notamment dans des cristaux de $\text{Li}_2 \text{SO}_4$, H_2O (149)(150)(151), de Li ClO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$ (152)(153), de Ca SO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ (153)(154) et de AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ (155)(156) ou du calcul des tenseurs de polarisabilité (157) pour des cristaux de Zn SO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$ et Mg SO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$.

En effet dans ces travaux apparaissent

- soit des contradictions entre les caractères de symétrie des vibrations de type a_1 (valence et déformation symétriques)
- soit des similitudes entre les caractères des vibrations de type a_1 et de type b_1 .

Ces anomalies indiquent que la molécule d'eau, dans un cristal ne doit pas être considérée - du point de vue de ses vibrations - comme un modèle triatomique symétrique bien que ce modèle semble convenir à sa structure à l'intérieur des cristaux hydratés (158).

Nous pouvons à partir de nos mesures calculer les vecteurs unitaires des variations de moment dipolaire pour les vibrations ν_{10} et ν_{12} (voir tableau X)

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}^{\text{I}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{N}_{10} = \pm 0,96 \vec{x} \pm 0,2 \vec{y} \pm 0,2 \vec{z} \\ \vec{N}_{12} = \pm \vec{y} \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O}^{\text{II}} \left\{ \begin{array}{l} \vec{N}'_{10} = \pm \vec{z} \\ \vec{N}'_{12} = \pm 0,90 \vec{y} \pm 0,45 \vec{z} \end{array} \right. \end{array}$$

Dans le tableau suivant nous indiquons les valeurs des différents angles que devraient faire les vecteurs unitaires $\vec{N}$ entre eux dans le cas où les vibrations seraient sym. ou anti-symétriques et les valeurs observées (en nous limitant aux valeurs les plus favorables).

		$\vec{N}_{10} \cdot \vec{N}_{12}$	$\vec{N}_{10} \cdot \vec{N}_{14}$	$\vec{N}_{12} \cdot \vec{N}_{13}$
Observé	H_2O^I	80°	80°	71°
	H_2O^{II}	64°	57°	32°
Vibr. symétriques		90	90	0

La comparaison de ces valeurs ne nous permet pas une tentative d'orientation des molécules d'eau.

5 - 3 - Ponts hydrogène.

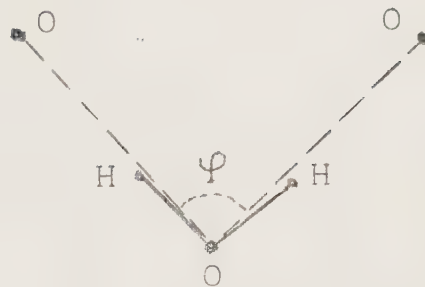
L'éloignement des fréquences des vibrations de valence par rapport à celles de la vapeur d'eau (3755 et 3650 cm^{-1}) ou de l'eau liquide (3650 et 3450 cm^{-1}) et leur déplacement en fonction de la température impliquent l'existence de ponts hydrogène entre les oxygènes des molécules d'eau et des atomes électronégatifs les plus proches. Ces atomes peuvent être des atomes d'oxygène appartenant soit à des ions formiates, soit à des molécules d'eau.

D'après les courbes empiriques (76)(77)(78) ou théorique (79) entre la fréquence de la vibration de valence ν_{10} de l'eau et la distance d du pont hydrogène nous pouvons prévoir les distances qui séparent les oxygènes des molécules d'eau et les oxygènes avec qui elles forment des ponts;

- pour H_2O^I $\nu_{10} = 3030 \text{ cm}^{-1}$ $d = 2,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$

- pour H_2O^{II} $\nu'_{10} = 3140 \text{ cm}^{-1}$ $d = 2,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$

Bien que les hydrogènes ne soient pas nécessairement sur les lignes O...C, l'angle φ sous lequel sont vus les deux oxygènes reliés par ponts doit rester compris entre



95° et 125°

En conclusion nous retiendrons donc de cette étude que les molécules d'eau sont situées dans le cristal de telle manière

- qu'elles soient toutes deux coordonnées au strontium,
- qu'elles soient reliées à deux oxygènes voisins par des ponts hydrogène de longueur $2,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$ pour l'une et $2,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$ pour l'autre.

6 - COORDINATION DES STRONTIUMS.

L'empilement le plus compact d'atomes d'oxygène autour d'un atome de strontium est réalisé avec 8 atomes d'oxygène. Cette coordination du strontium a été observée dans la plupart des cristaux de structure connue. Elle peut cependant prendre les valeurs 7 ou 9 lorsque les anions sont particulièrement encombrants, par exemple HAsO_4^{--} , $\text{V}_2\text{O}_6^{--}$, MnO_4^- , CO_3^{--} ou $\text{B}_2\text{O}_5^{--}$ (tableau XIV).

Nous adopterons comme hypothèse de départ, en vue de l'élaboration de modèles de structure pour le formiate de strontium dihydraté une coordination du strontium égale à 8, les oxygènes les plus proches du cation pouvant être des oxygènes des HCOO^- ou des molécules d'eau.

T A B L E A U X I V

Cristal	Coordinat. Sr	Distance Sr - O	Réf.
Sr O	6	2,57	159
Sr(OH) ₂ , H ₂ O	8	2,75	160
Sr(OH) ₂ , 8H ₂ O	8	2,60	161
Sr Cl ₂ , 2 H ₂ O	8	3,0	162
Sr(HCOO) ₂	8		139
Sr(·NO ₃) ₂	8		163
Sr(COO) ₂ , 2H ₂ O	8	2,60	164
Sr UO ₂ O ₂	8	2,60	165
Sr Cr ₂ O ₇	8		166
Sr Cl ₂ , 6H ₂ O	9	2,85	167
Sr HAsO ₄ , H ₂ O	7	2,76	168
"	8	3,02	"
Sr V ₂ O ₆ , 4H ₂ O	9	2,75	169
Sr(MnO ₄) ₂ , 3H ₂ O	7	2,75	170
"	10	2,80	"
Sr B ₂ O ₅	7	2,75	171
SrO , 2B ₂ O ₃	7	2,76	172
"	9	2,84	173
... Sr CO ₃	9		174

6 - 1 - Dénombrement des possibilités de placer 8 oxygènes autour d'un Sr.

La distance la plus petite qui sépare deux atomes de strontium

$$S_1 S_2 = 3,96 \text{ \AA}$$

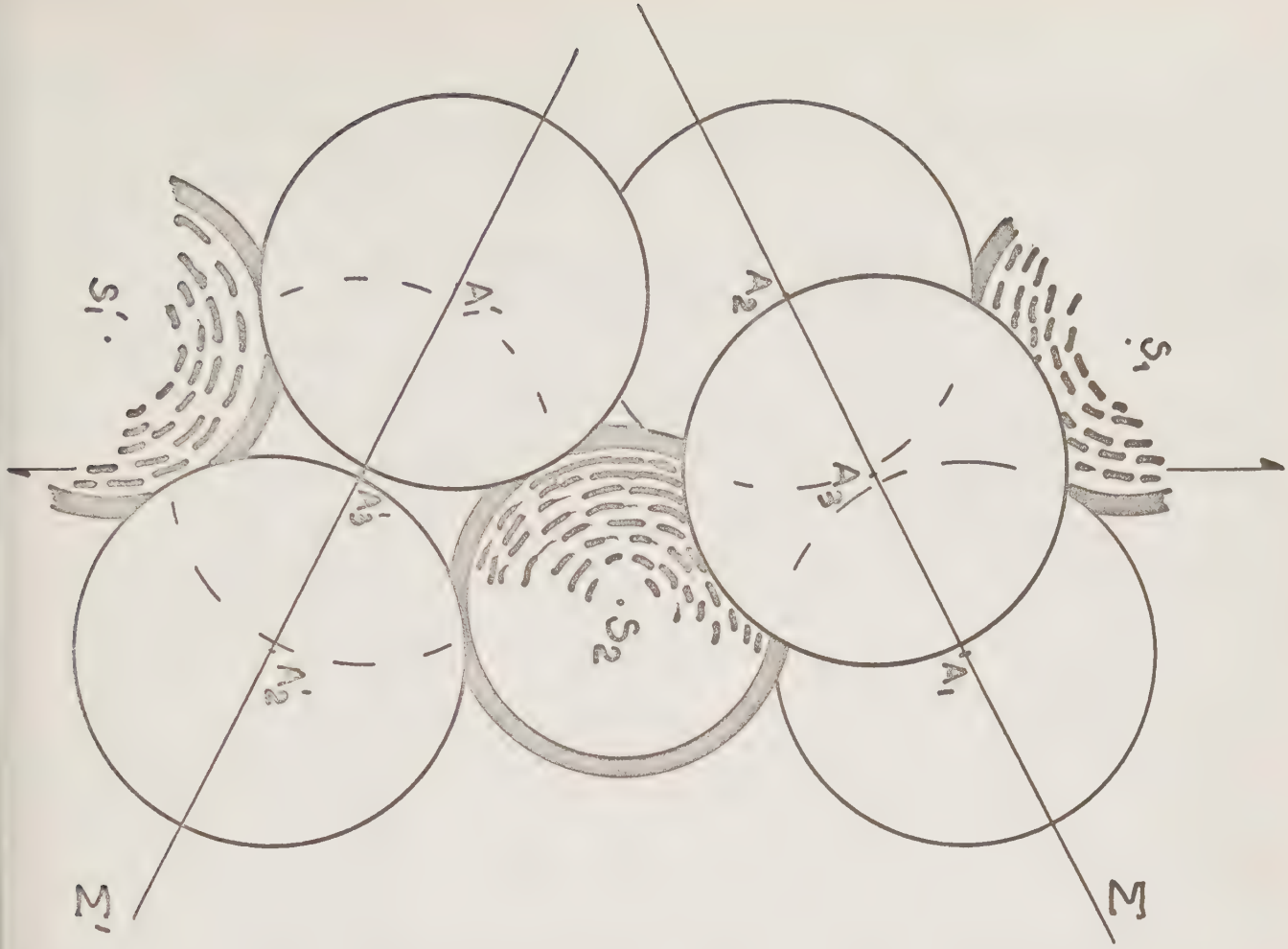
est trop faible pour qu'on puisse concevoir d'entourer chacun des deux strontiums par 8 oxygènes différents (en outre le nombre d'oxygènes serait insuffisant). Il faut donc que certains oxygènes soient coordonnés à la fois à S_1 et à S_2 (nous utiliserons les symboles S_1 , S_2 , S_3 et S_4 pour représenter soit les atomes de strontium, soit la position de leur noyau).

Pour établir des modèles de structure nous supposons d'abord que les oxygènes coordonnés à deux strontiums sont à égales distances de ces deux atomes, ces distances pouvant être ensuite légèrement modifiées pour satisfaire aux conditions d'encombrement.

Il s'agit donc de déterminer combien on peut placer d'oxygènes dans le plan Σ médiateur de S_1 et S_2 (Fig. 34) et tels que les distances Sr-O soient voisines de 2,6 Å. La construction graphique montre que l'on peut en placer 3. L'axe hélicoïdal d'ordre 2, parallèle à c , fait correspondre les plans Σ et Σ' et les atomes qui y sont contenus. Ainsi le fait de placer un oxygène dans Σ - en A_1 par exemple - entraîne son symétrique dans Σ' - en A'_1 - et de tels atomes participent pour 2 à la coordination du strontium.

5 - 2 Possibilités de coordination d'un ion formiate.

Nous pouvons prévoir à priori tous les cas éventuels de coordination des deux oxygènes O_1 et O_2 d'un ion formiate. En effet l'atome O_1 peut être coordonné soit à un strontium, soit à deux et l'autre atome O_2 peut l'être soit à deux



Encombrement dans le plan $A_2 A_3 A_1$

strontiums , soit à l'un des quatre strontiums de la maille ou ne pas être coordonné.

Nous indiquons dans le tableau suivant les différents cas possibles, avec la contribution de l'ion à la coordination du cation.

Cas	O ₁	O ₂	Coordination
α	S ₁ et S ₂	S ₁ et S ₂	2 + 2 = 4
β	S ₁ et S ₂	-	2 + 0 = 2
γ	S ₁ et S ₂	S ₁ ou S ₂	2 + 1 = 3
δ	S ₁ et S ₂	S ₃ ou S ₄	2 + 1 = 3
η	S ₁	S ₁	1 + 1 = 2
θ	S ₁	-	1 + 0 = 1
ϵ	S ₁	S ₃ ou S ₄	1 + 1 = 2
χ	S ₁	S ₂	1 + 1 = 2
i	-	-	0 + 0 = 0

6 - 3 - Possibilités de coordination des molécules d'eau.

Nous pouvons de même considérer toutes les éventualités de coordination des oxygènes W et W' des molécules d'eau

Cas	W	W'	Coordination
λ	S ₁ et S ₂	S ₁ et S ₂	2 + 2 = 4
μ	S ₁ et S ₂	S ₁	2 + 1 = 3
ν	S ₁ et S ₂	-	2 + 0 = 2
π	S ₁	S ₁	1 + 1 = 2
ρ	S ₁	-	1 + 0 = 1

7 - ETUDE DES DIFFERENTS CAS

Après l'étude de chaque cas - ce qui permettra d'éliminer les cas impossibles - nous les associerons pour réaliser une coordination de 8 autour des strontiums.

7 - 1 - Cas α .

Il faudrait placer les ions HCOO^- de telle manière que leurs deux oxygènes soient sur le cercle σ passant par les 3 points A_1 A_2 A_3 du plan Σ (Fig. 34). Ce cas est incompatible avec les orientations que nous avons déterminées au paragraphe 3-6.

7 - 2 - Cas β .

Ce cas est possible, pour les deux ions formiates, quelle que soit la position de leur atome d'oxygène sur le cercle σ défini précédemment.

7 - 3 - Cas γ .

Ion I. L'atome d'oxygène Ω_1 étant sur σ , l'atome Ω_2 est situé sur un cercle σ' déduit de σ par la translation $\Omega_1 \Omega_2$, à l'intersection de ce cercle avec la sphère de centre S_2 et de rayon $2,55 \text{ \AA}$. La résolution graphique (Fig. 35) fait apparaître deux positions Ω_2 et Ω'_2 . Les encombrements des atomes S_2 (strontium) et Γ_1 (carbone) limitent les possibilités de placer ce dernier. Les positions A_1 et A_2 (ou A'_1 et A'_2) des autres oxygènes dans Σ sont déterminées par

$$A_1 \Omega_2 = A_2 A_1 = A_2 \Omega_1 = 2,70 \text{ \AA}$$

La figure 35 indique les trois possibilités de placer l'ion I, soit $\Upsilon_1 \Gamma_1 \Omega_1 \Omega_2$, $\Upsilon'_1 \Gamma'_1 \Omega'_1 \Omega'_2$ et

$\Upsilon''_1 \Gamma''_1 \Omega'_1 \Omega'_2$ (les projections sur le plan $x-y$ de Γ'_1 et Γ''_1 sont confondues ainsi que celles de Υ'_1 et Υ''_1).

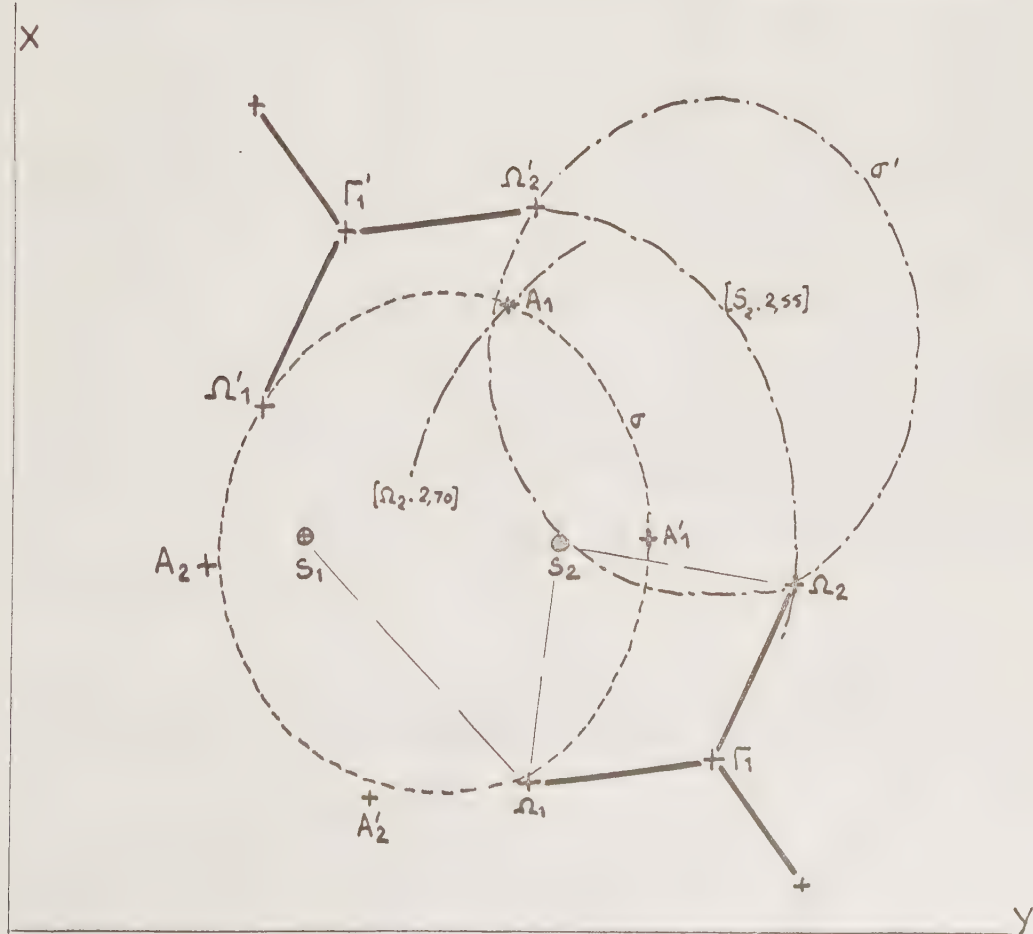
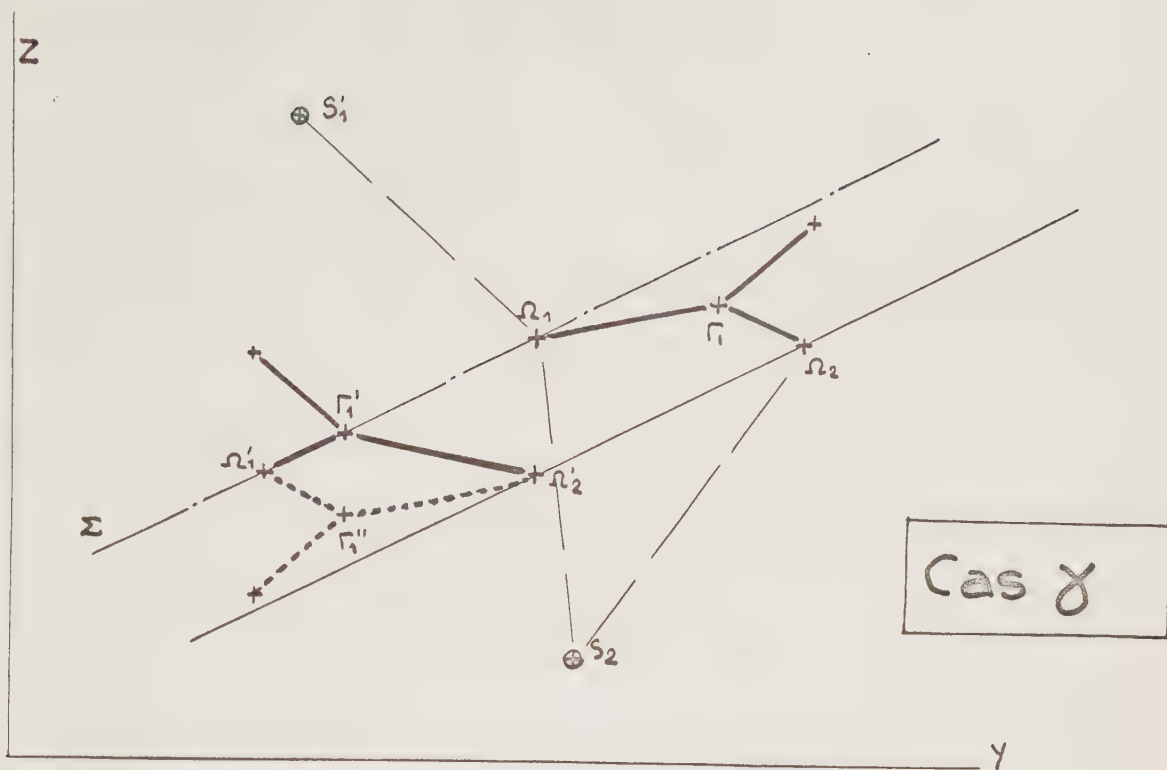


Fig. 35

Cette dernière solution est fort improbable car les atomes S_2 et Γ''_1 sont très proches.

Ion II. Par un raisonnement semblable avec l'ion II on arrive aux deux possibilités indiquées sur la figure 36 soit $H_1 \ C_1 \ O_1 \ O_2$ et $H'_1 \ C'_1 \ O'_1 \ O'_2$. Les sphères de Van der Waals de H'_1 et S_1 étant au contact ; cette dernière solution est peu probable.

7 - 4 - Cas σ .

On peut envisager en laissant O_1 sur σ de coordonner O_2 à S_3 ; en effet

$$S_1 \ S_3 = 7,0 \text{ \AA}$$

alors que

$$S_1 \ O_1 + O_1 \ O_2 + O_2 \ S_3 = 7,3 \text{ \AA}$$

Le lieu σ' de O_2 se déduit de σ par la translation $O_1 \ O_2$. Le point de σ' le plus proche de S_3 est à $2,75 \text{ \AA}$ de ce dernier. On adoptera une position moyenne de l'ion pour que

$$S_1 \ O_1 = S_2 \ O_1 = S_3 \ O_2 \text{ entre } 2,6 \text{ et } 2,7 \text{ \AA}$$

A partir des points O_1 et O_2 ainsi déterminés les quatre orientations de l'ion II ($H_1 \ C_1 \ O_1 \ O_2$) sont possibles, ^{étant} les projections sur le plan $x \ y$ communes à deux orientations (Fig. 37). Les positions A_1 et A_2 des autres oxygènes sur σ sont aussi fixées.

Pour l'ion I les oxygènes sont localisés en Ω_1 et Ω_2 et les quatre orientations sont aussi possibles (Fig. 37).

La coordination de O_2 à S_4 correspond à une figure énantiomorphe de la précédente, ayant la même projection $y \ z$ et une projection $x \ y$ symétrique par rapport à une droite passant par $S_1 \ S_2$.

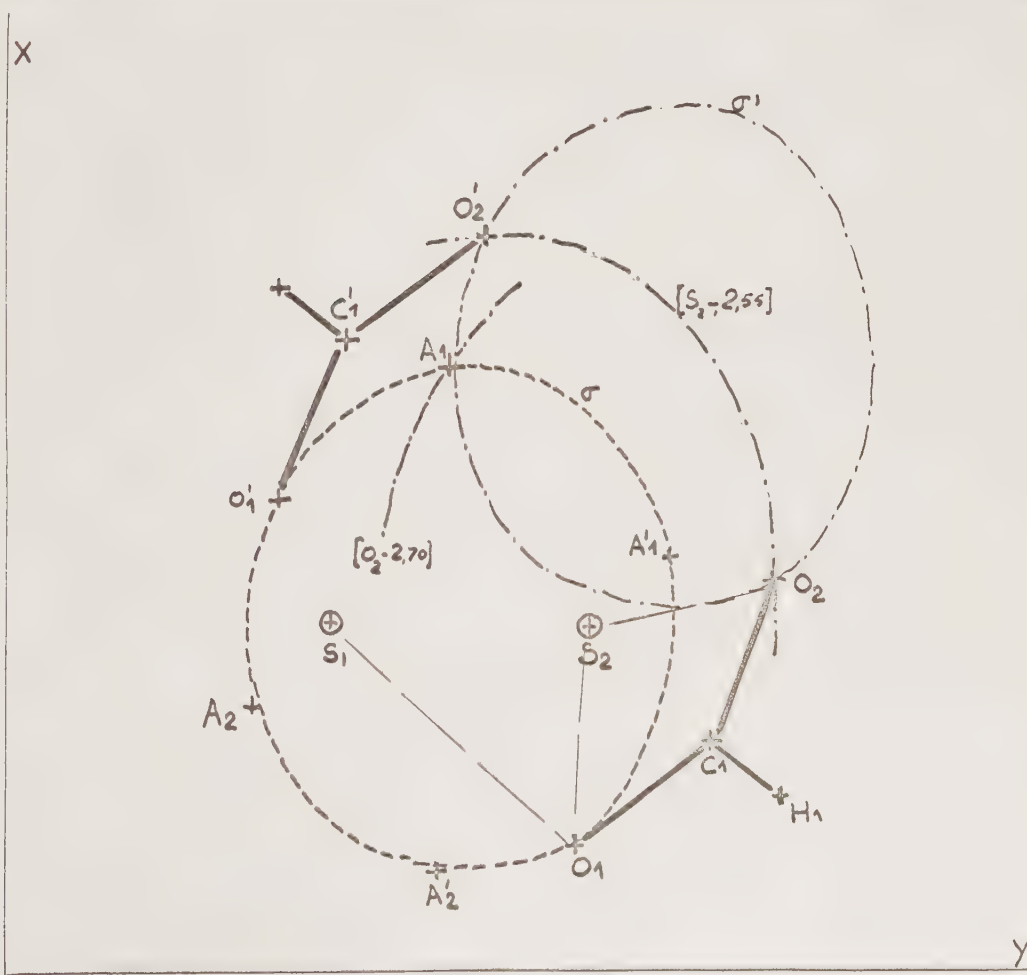
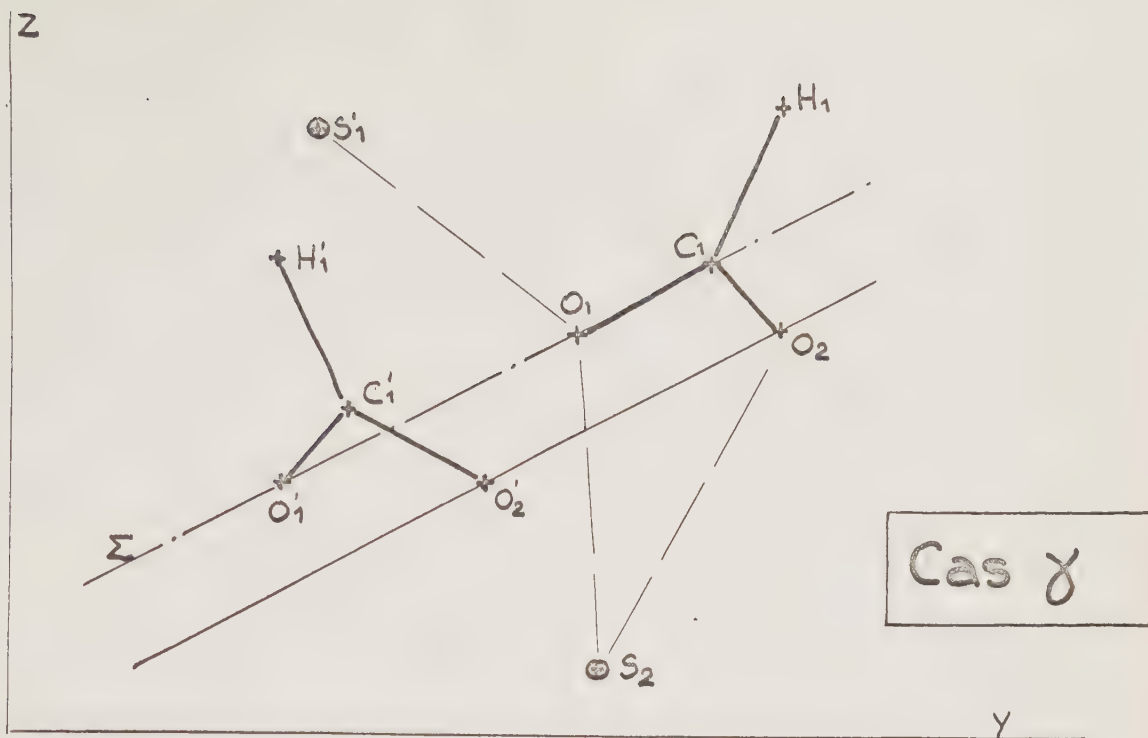


Fig. 36

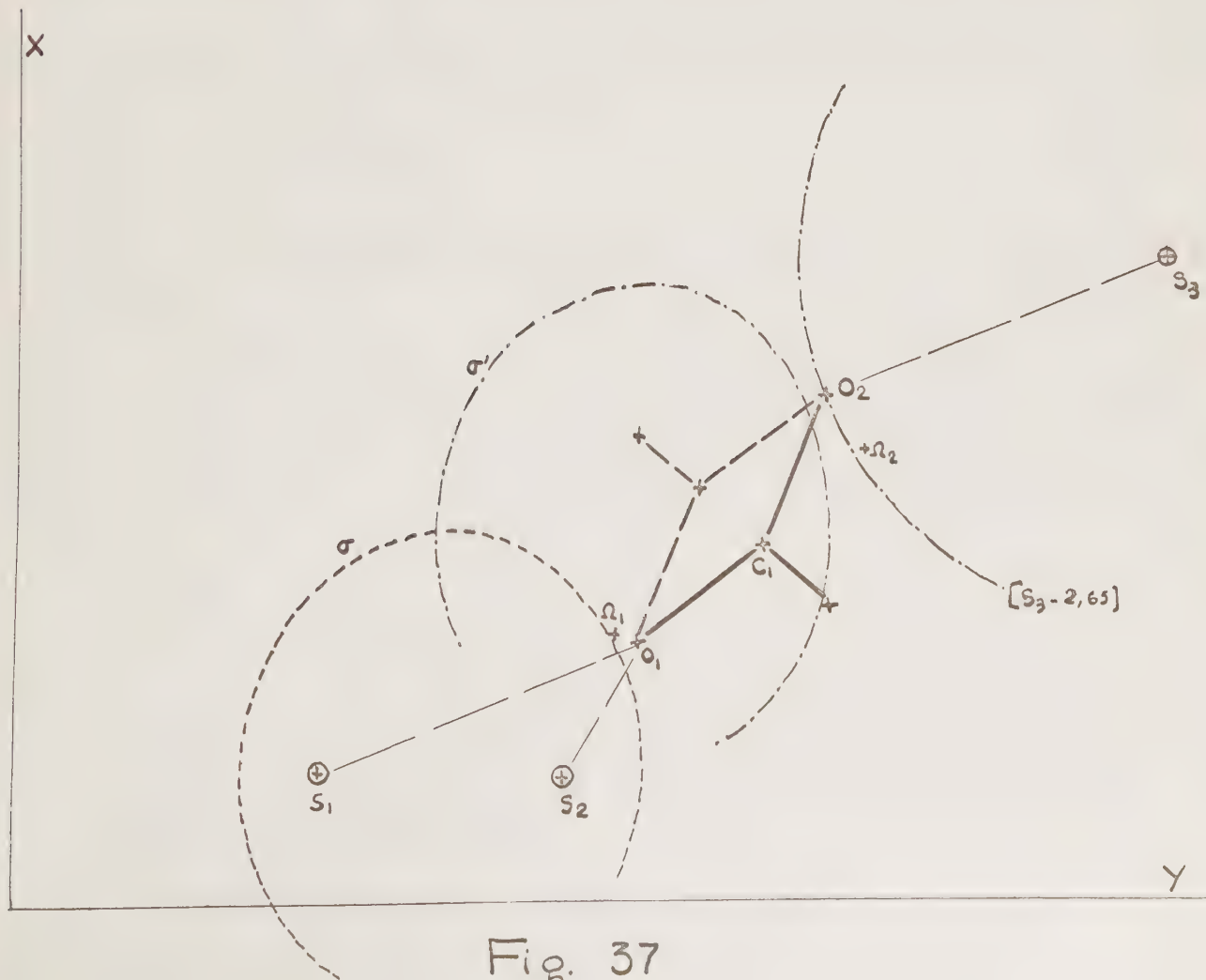
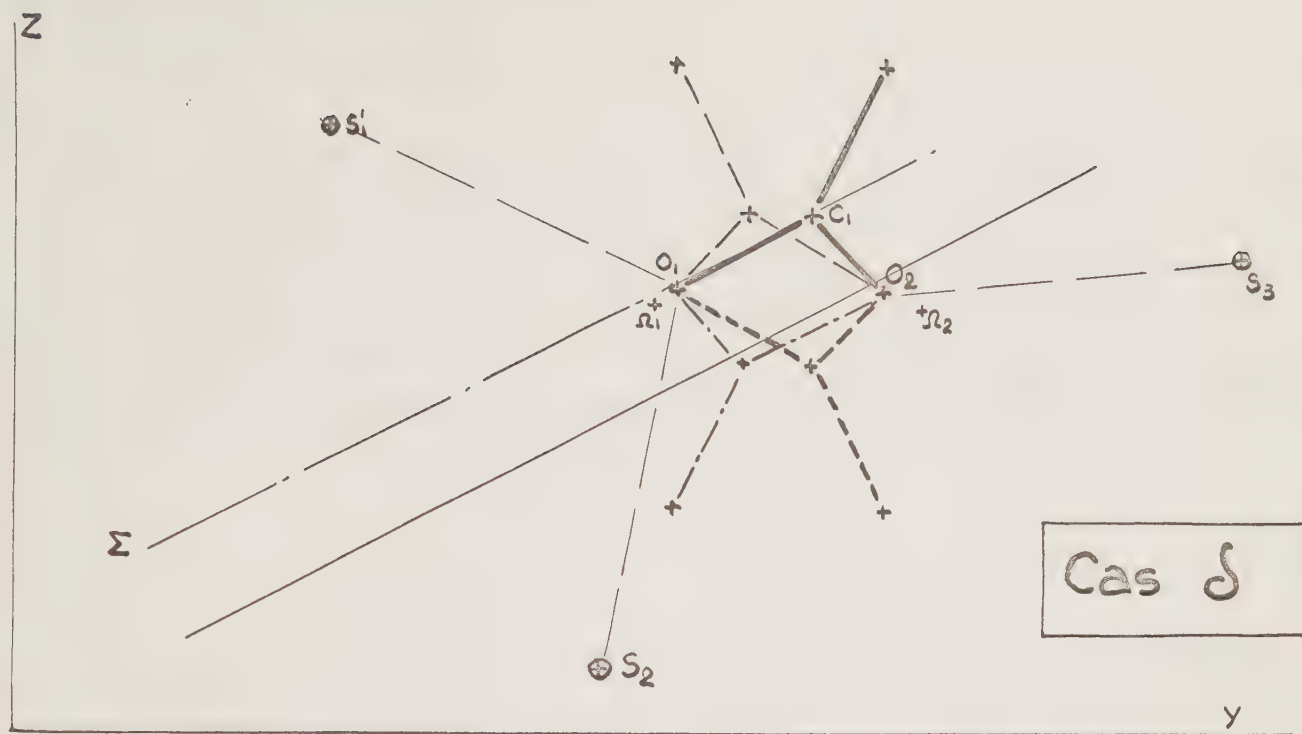


Fig. 37

7 - 5 - Cas η .

Nous voyons sur la figure 34 qu'il peut être possible de placer un ion formiate à l'intérieur du dièdre $\Sigma \Sigma'$, tel que ses deux oxygènes soient coordonnés à S_2 . Il faut néanmoins conserver la possibilité de placer 3 oxygènes sur σ . Seul l'ion II peut prendre une telle position et il apparaît pour cet ion deux solutions symétriques par rapport au plan $z x$ passant par $S_1 S_2$ (Fig. 37a).

7 - 6 - Cas θ .

Ce cas correspond à un oxygène de l'ion formiate à l'intérieur du dièdre $\Sigma \Sigma'$ et coordonné à S_2 , l'autre oxygène de l'ion étant suffisamment éloigné de S_2 , S_3 et S_4 pour ne pas y être coordonné. Ce cas est possible et les relations qu'il implique ne suffisent pas pour localiser l'ion formiate (I ou II).

7 - 7 - Cas ξ .

Ce cas n'est pas réalisable. En effet on ne peut que placer O_1 (ou Ω_1) dans le dièdre $\Sigma \Sigma'$; pour que $S_3 O_2$ (ou $S_3 \Omega_2$) ou $S_4 O_2$ (ou $S_4 \Omega_2$) soit de l'ordre de 2,6 - 2,8 Å on devrait situer O_2 (ou Ω_2) tellement près du plan médiateur de $S_3 S_4$ qu'il serait alors impossible de placer 3 autres oxygènes dans ce plan. Si on met O_2 (ou Ω_2) dans ce plan on est alors ramené au cas δ déjà considéré.

7 - 8 - Cas χ .

La coordination de O_1 (ou Ω_1) et de O_2 (ou Ω_2) à S_2 impose que l'atome de carbone soit très voisin du plan Σ dans lequel on ne pourrait plus placer trois oxygènes. Ce cas n'est pas possible.

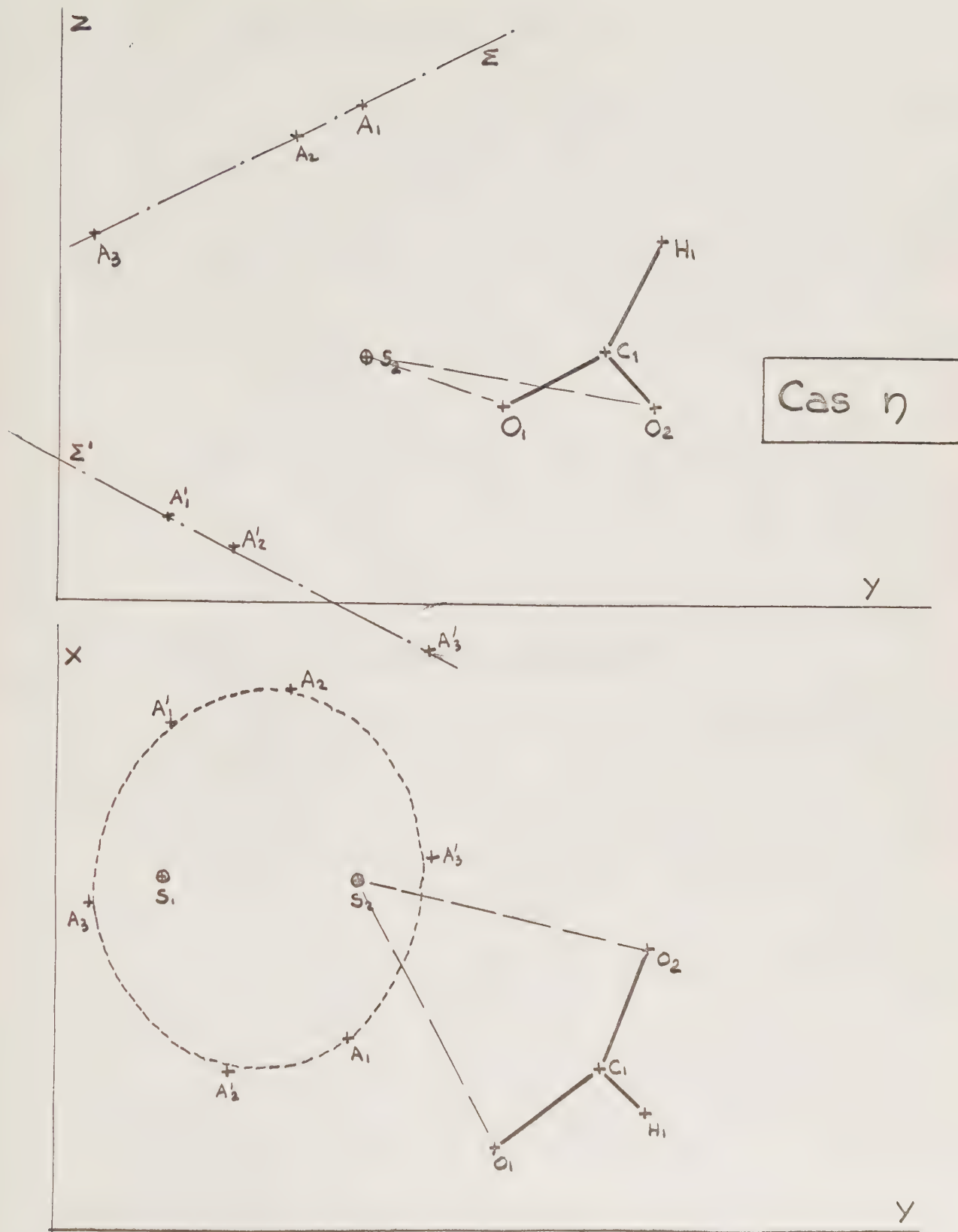


Fig. 37a

7 - 9 - Cas des molécules d'eau.

Nous avons vu au paragraphe 5-1 que les deux molécules d'eau sont coordonnées au strontium. Nous n'envisagerons donc que les cas λ , μ et π . D'autre part l'écart de fréquence des vibrations ν_{13} et ν'_{13} laisserait supposer que la coordination n'est pas du même type pour les deux molécules d'eau et nous amène à estimer le cas μ plus probable que les deux autres.

7 - 10 - En résumé il est apparu que les seuls cas à envisager sont

- pour l'ion I : β γ δ θ
- pour l'ion II : β γ δ η θ
- pour les molécules d'eau : λ μ π

8 - RECHERCHE DES MODELES DE STRUCTURE.

Nous allons associer les cas du paragraphe précédent de telle manière que :

- le strontium soit coordonné à 8 oxygènes, c'est-à-dire qu'il soit entouré de 8 oxygènes à des distances de l'ordre de $2,6 - 2,8 \text{ \AA}$,
- trois oxygènes figurent dans le plan Σ médiateur de $S_1 S_2$ ou très près de ce plan.

Les seules associations à considérer sont les suivantes :

		dans Σ	coordination Sr
A	$\beta + \delta + \nu$	$O_1 - \Omega_1 - W_1$	$2 + 3 + 3 = 8$
B	$\beta + \delta + \mu$	$O_1 - \Omega_1 - W_1$	$2 + 3 + 3 = 8$
C	$\beta + \eta + \lambda$	$\Omega_1 - W_1 - W_2$	$2 + 2 + 4 = 8$
D	$\delta + \theta + \lambda$	$O_1 \text{ ou } \Omega_1 - W_1 - W_2$	$3 + 1 + 4 = 8$
E	$\delta + \theta + \lambda$	$O_1 \text{ ou } \Omega_1 - W_1 - W_2$	$3 + 1 + 4 = 8$

Nous allons étudier chacune de ces cinq éventualités A , B , C , D et E en essayant de placer dans la maille, compte-tenu de leur encombrement, les ions formiates (dont nous connaissons les orientations) et les molécules d'eau. Avant de retenir un modèle il conviendra de s'assurer - en calculant pour tous les atomes du motif élémentaire les distances des plus proches voisins - que les sphères de Van der Waals des différents atomes ne se coupent pas. S'il n'en est pas ainsi nous déplacerons légèrement les atomes trop proches, dans la limite des liaisons de coordination, jusqu'à ce qu'apparaisse soit une impossibilité de bâtir un modèle avec les hypothèses retenues, soit au contraire un modèle de structure convenable.

Nous limiterons les molécules d'eau à leur atome d'oxygène W car leurs hydrogènes constituant des ponts ont un encombrement négligeable.

A - Il y a plusieurs manières de réaliser cette association

- Ion I en position β et Ion II en position δ :
la situation de l'ion II a été déterminée (Fig. 36) et les deux autres oxygènes du plan Σ ont été localisés en A_1 et A_2 . Il faut envisager les quatre possibilités suivantes :

(A1) sur σ : O_1 , en A_1 : Ω_1 , en A_2 : W_1

(A2) O_1 W_1 Ω_1

(A3) O'_1 , en A'_1 : Ω_1 , en A'_2 : W_1

(A4) O'_1 W_1 Ω_1

- en mettant l'ion I en position γ (Fig. 35) et l'ion II en position β on a de même quatre possibilités :

(A5) sur σ : Ω_1 , en A_1 : O_1 , en A_2 : W_1

(A6) Ω_1 W_1 O_1

(A7) Ω'_1 , en A'_1 : O_1 , en A'_2 : W_1

(A8) Ω'_1 W_1 O_1

Nous recherchons systématiquement, pour chacune de ces huit éventualités, de réaliser un modèle en essayant de placer dans les espaces libres entre les atomes déjà localisés

- l'ion en position β à partir de son oxygène sur σ

- la deuxième molécule d'eau, à l'intérieur du dièdre $\Sigma \Sigma'$ à une distance 2,6 - 2,8 Å du strontium.

Il n'apparaît ainsi que deux solutions :

- un modèle A1 (Fig. 38 - tableau XV)

- un modèle A5 (Fig. 39 - ")

B - Les deux oxygènes de l'ion en position δ (Fig. 37) et les deux autres oxygènes sur σ sont déjà localisés. A partir de l'encombrement de ces atomes et de l'ion (en δ) - avec ses quatre orientations possibles - on essaie de placer l'ion en

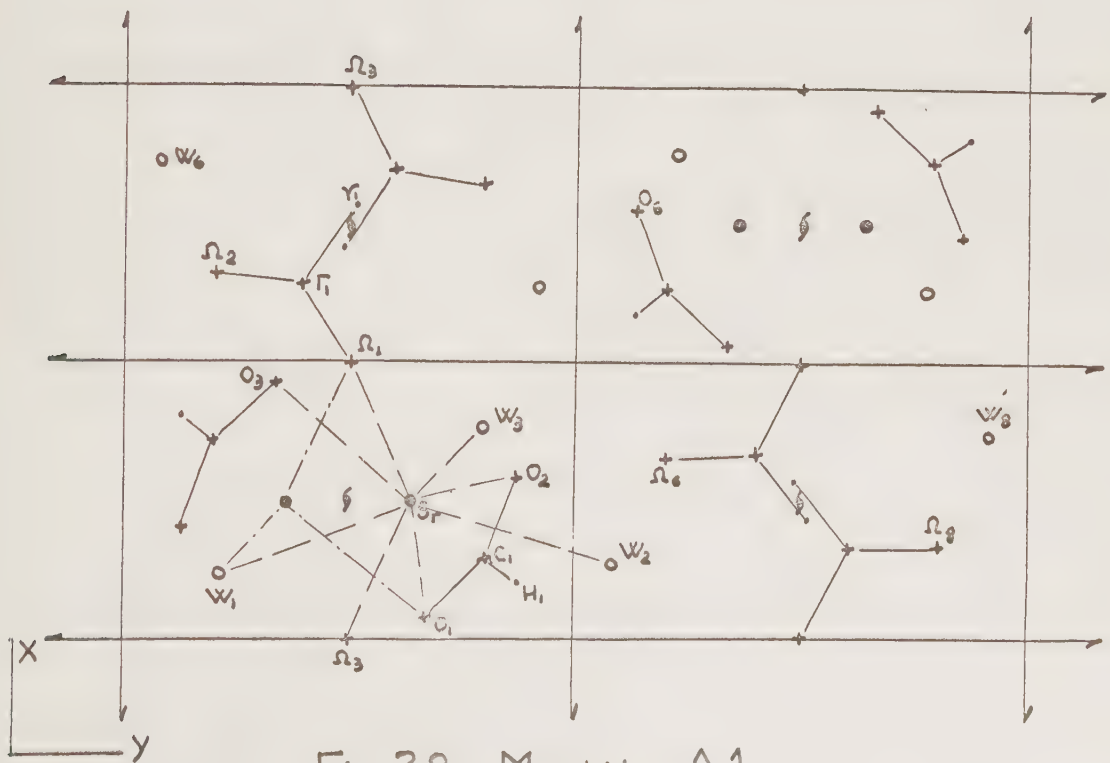


Fig 38 - Modèle A1

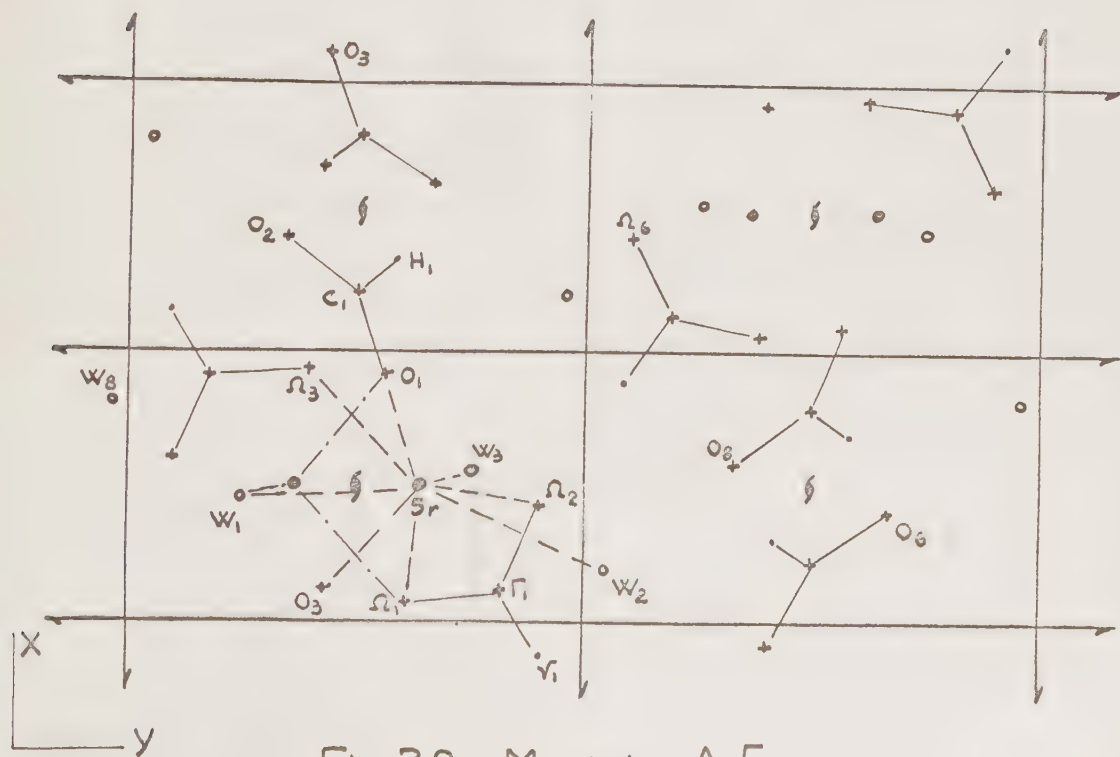


Fig 39 - Modèle A5

TABLEAU XV : Coordonnées atomiques : (Unités : cotés de la maille)

		Sr	r_1	Ω_1	Ω_2	r_1	C_1	O_1	O_2	H_1	W_1	W_2
A1	X	0,2500	0,658	0,500	0,679	0,773	0,137	0,041	0,285	0,085	0,123	0,137
	Y	0,3215	0,204	0,250	0,101	0,254	0,400	0,325	0,437	0,438	0,112	0,540
	Z	0,3030	0,505	0,543	0,543	0,431	0,665	0,595	0,595	0,802	0,470	0,364
A5	X	"	0,048	0,027	0,206	0,933	0,603	0,455	0,507	0,655	0,226	0,103
	Y	"	0,405	0,302	0,451	0,455	0,250	0,287	0,175	0,288	0,121	0,530
	Z	"	0,625	0,587	0,587	0,699	0,510	0,580	0,580	0,373	0,440	0,250
B2	X	"	0,856	0,014	0,835	0,741	0,486	0,390	0,634	0,434	0,480	0,480
	Y	"	0,190	0,236	0,133	0,240	0,425	0,350	0,462	0,463	0,133	0,470
	Z	"	0,590	0,552	0,552	0,664	0,722	0,652	0,652	0,859	0,455	0,315
B'2	X	"	0,864	0,022	0,843	0,750	0,410	0,314	0,558	0,358	0,500	0,493
	Y	"	0,190	0,144	0,293	0,140	0,455	0,380	0,492	0,493	0,216	0,495
	Z	"	0,567	0,529	0,529	0,641	0,715	0,645	0,645	0,852	0,455	0,273

position β et la deuxième molécule d'eau.

Nous devons envisager les quatre cas suivants :

- ion I en position β et ion II en position δ avec

(B1) en A_1 : Ω_1 en A_2 : W_1

(B2) W_1 Ω_1

- ion I en position δ et ion II en position β avec

(B3) en A_1 : O_1 en A_2 : W_1

(B4) W_1 O_1

Seul le cas B2 est vraisemblable, avec deux possibilités d'arrangement :

- le modèle B2 (Fig. 40 - tableau XV)

- le modèle B'2 (Fig. 41 ")

C - On ne peut mettre en position η que l'ion II (Fig. 37a). On envisage successivement de placer les molécules d'eau en A_1 et A_2 ou en A_2 et A_3 ou en A_1 et A_3 , le troisième point A de σ étant affecté à un oxygène de l'ion I.

Il n'apparaît pas de solution permettant d'introduire cet ion dans la maille.

D - On peut avoir

- soit l'ion I en position γ et l'ion II en position θ

- soit " " " " γ

Nous n'avons pu réussir à réaliser ces associations.

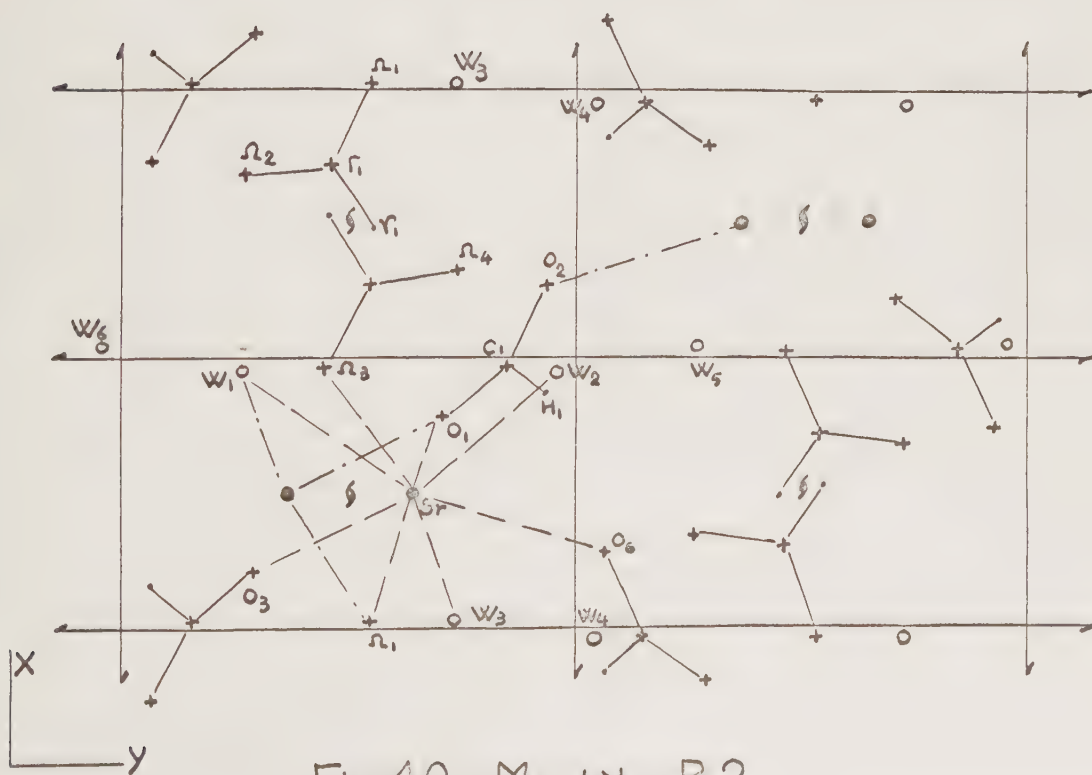
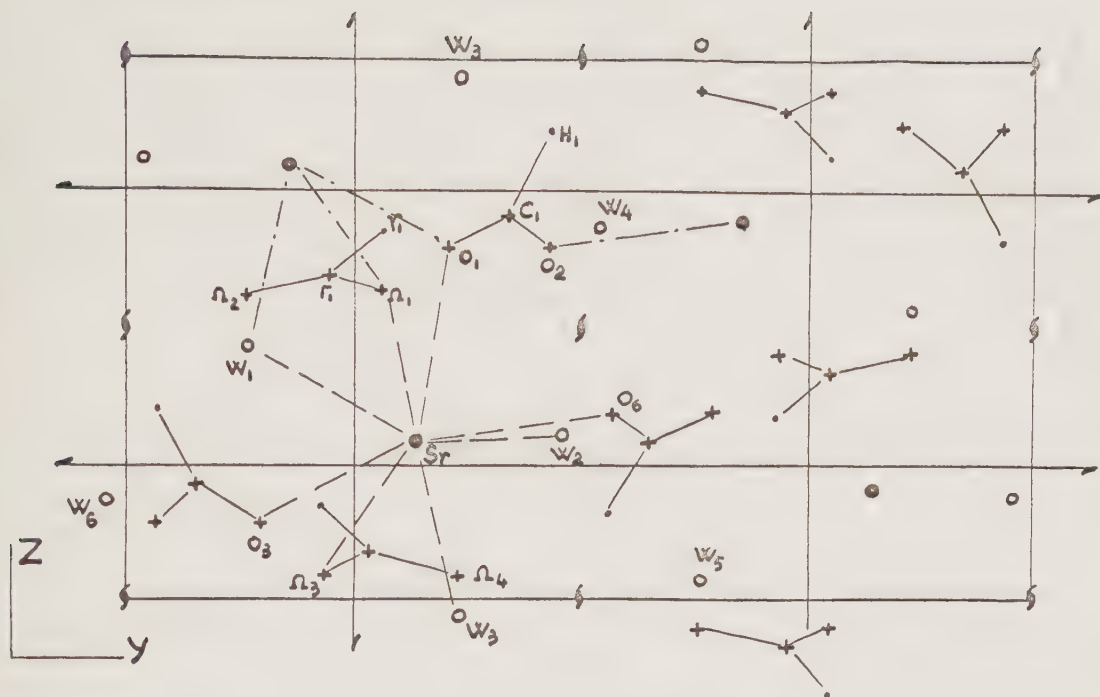


Fig 40 - Modèle B2

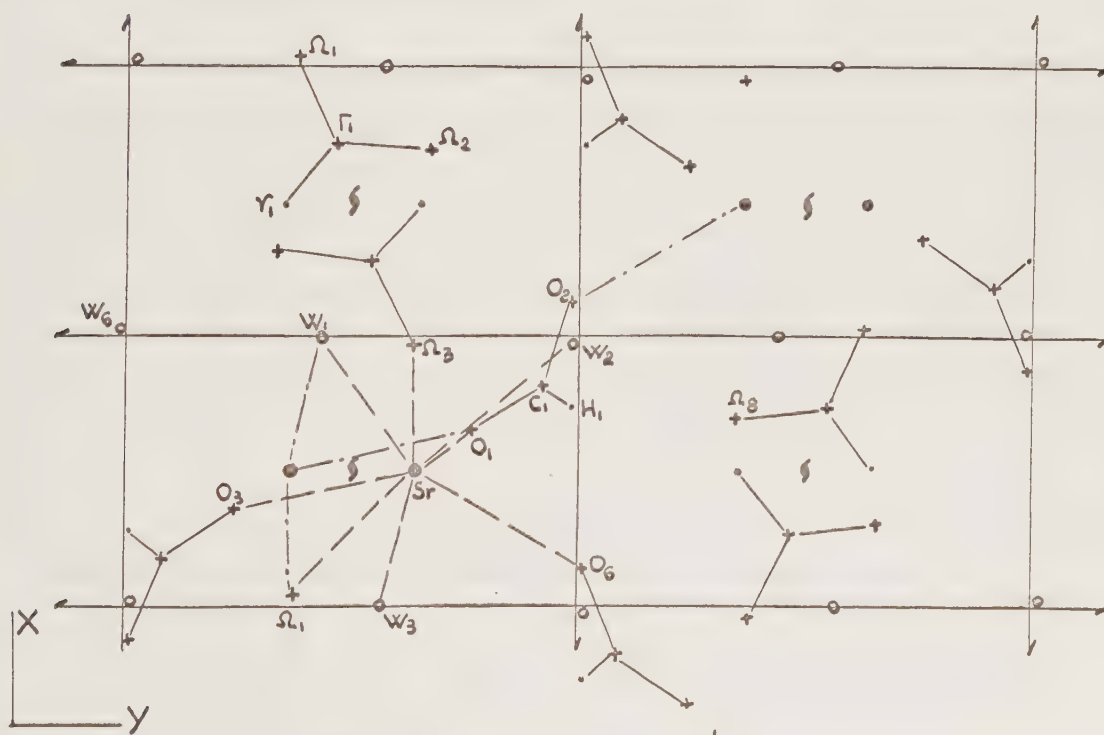
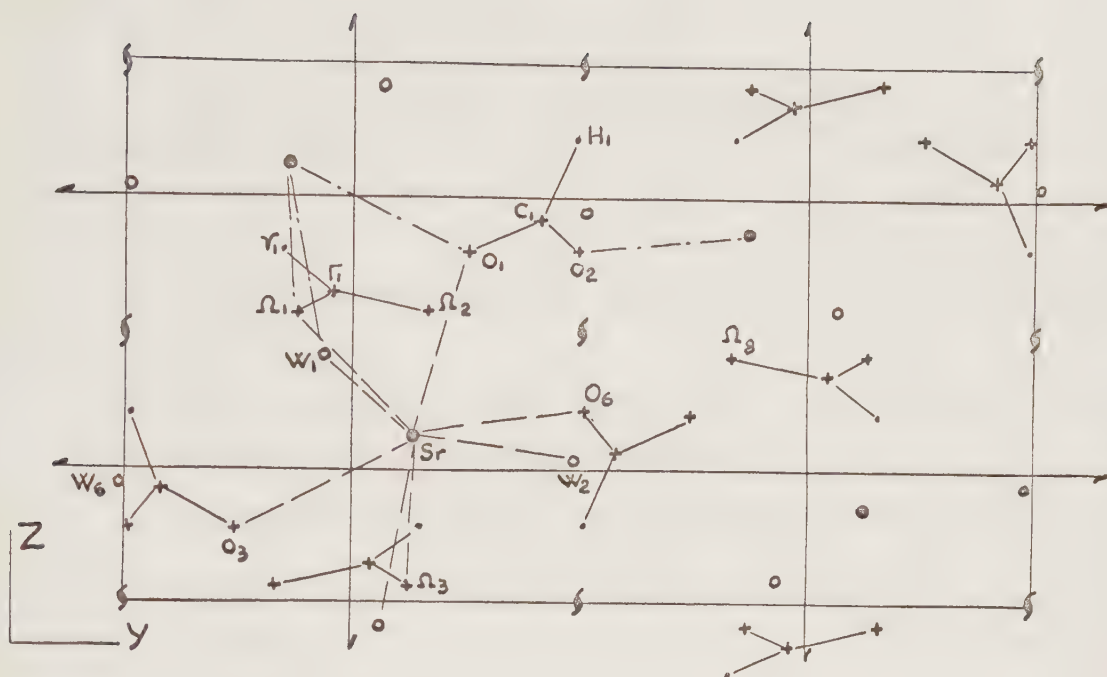


Fig.41 - Modèle B'2

E - Il en a été de même en considérant l'ion I en position δ et l'ion II en position Θ ou inversement.

Nous avons ainsi obtenu quatre modèles de structure satisfaisant aux critères que nous avons retenus jusqu'ici à savoir :

- position des ions strontiums d'après les études aux rayons X,
- orientation des ions formiates d'après nos mesures de spectres infrarouges en lumière polarisée,
- coordination des ions strontiums égale à 8,
- considération des encombrements stériques de tous les atomes.

9 - FORCES ELECTROSTATIQUES.

On peut supposer que le strontium, coordonné à 8 oxygènes répartit ses deux électrons uniformément sur ces atomes c'est-à-dire qu'il leur est relié par des forces électrostatiques de $\frac{1}{4} e$. On peut supposer aussi que chaque atome d'oxygène des ions formiates porte une charge de $\frac{1}{2} e$ afin d'assurer l'équilibre électrostatique du cristal, la répartition des charges étant réalisée par les relations de coordination des strontiums et par les ponts hydrogène des molécules d'eau.

Pour les modèles A1, B2 et B'2 si l'on ne considère que les liaisons de coordination, on voit que

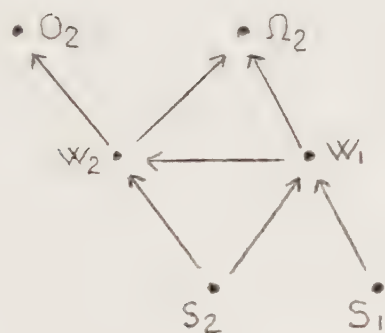
- | | | | | | |
|-----------------|---------|------------|--------|--------|-------------------|
| - pour l'ion I | l'atome | Ω_1 | reçoit | 2 fois | $\frac{1}{4} e$. |
| | " | Ω_2 | " | 0 | " |
| - pour l'ion II | l'atome | O_1 | " | 2 | " |
| | " | O_2 | " | 1 | " |

- la molécule d'eau W_1 reçoit 2 fois $\frac{1}{4} e$
 " " W_2 " 1 " "

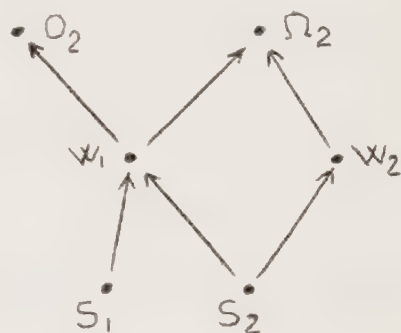
Il faut donc pour obtenir la répartition des charges que nous avons supposée que

Ω_2 reçoive 2 fois $\frac{1}{4} e$ par pont hydrogène
 O_2 " 1 " " " "

On peut envisager les deux schémas suivants de transfert des charges, les flèches indiquant le transfert de $1/4 e$.



I



II

Dans ces schémas O_2 représente d'une manière générale l'atome d'oxygène de l'ion II, coordonné une seule fois au strontium, c'est-à-dire l'atome O_2 ou un de ses équivalents cristallographiques O_4 , O_6 ou O_8 . De même Ω_2 représente un des atomes Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 ou Ω_8 ; W_1 symbolise une molécule d'eau dans un plan Σ c'est-à-dire W_1 , W_3 , W_5 ou W_7 et W_2 une molécule de l'autre type à savoir W_2 , W_4 , W_6 ou W_8 .

Le schéma I est beaucoup plus satisfaisant que le schéma II, fort improbable, qui ne fait intervenir qu'un pont hydrogène à partir de W_2 .

Nous sommes ainsi amenés à rechercher dans nos modèles s'il existe des possibilités de ponts hydrogène pour les deux types de molécules d'eau, suivant le schéma I.

Modèle A1.

Ponts H sur W_1 . Les atomes d'oxygène voisins de W_1 et pouvant être liés par pont hydrogène sont (Fig. 38) :

Ω_8 (à 2,6 Å) , W_6 (à 2,8 Å) , Ω_2 (à 3,3 Å) et W_8 (à 3,4 Å)

Seuls Ω_8 et W_6 sont à des distances convenables mais l'angle $\Omega_8 W_1 W_6$ égal à 76° apparaît un peu faible.

Ponts H sur W_2 . Les atomes pas trop éloignés de W_2 sont

O_6 (à 2,7 Å) et Ω_5 (à 2,8 Å)

mais l'angle $O_6 W_2 \Omega_6$ égal à 170° est nettement incorrect.

Il semble donc que ce modèle ne soit pas à retenir.

Modèle B2.

Ponts H sur W_1 (ou W_3). Les atomes pouvant constituer des ponts hydrogène sur W_1 (ou W_3) sont W_6 (ou W_4) et Ω_2 (ou Ω_4) tels que

$$W_1 W_6 = W_3 W_4 = 2,7 \text{ Å}$$

$$W_1 \Omega_2 = W_3 \Omega_4 = 2,7 \text{ Å}$$

les autres étant à plus de 3,3 Å (Fig. 40)

Ponts H sur W_2 . Seuls O_2 et Ω_4 sont à envisager

$$W_2 O_2 = 2,7 \text{ Å}$$

$$W_2 \Omega_4 = 2,7 \text{ Å}$$

$$O_2 W_2 \Omega_4 = 113^\circ$$

Ce modèle satisfait ainsi à nos hypothèses de transfert de charges. L'équilibre électrostatique du cristal est réalisé comme l'indique la figure 42. Nous pouvons alors localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau, à une distance voisine de $1 \text{ \AA}$ de l'hydrogène W et suivant les directions proches de

$W_3 W_4$ et $W_3 \Omega_4$ pour une molécule

$W_2 O_2$ et $W_2 \Omega_4$ pour l'autre molécule.

Modèle B'2.

En ne considérant que les atomes pouvant être éventuellement liés par pont hydrogène avec les molécules d'eau, nous observons sur le modèle B'2 (Fig. 41)

$$\begin{aligned} W_1 \Omega_2 &= 2,9 \text{ \AA} \\ W_1 W_6 &= 3,05 \text{ \AA} \quad \Omega_2 W_1 W_6 = 120^\circ \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} W_2 O_2 &= 2,7 \text{ \AA} \\ W_2 \Omega_8 &= 2,8 \text{ \AA} \quad O_2 W_2 \Omega_8 = 68^\circ \end{aligned}$$

Ce modèle ne peut être retenu étant donné les distances autour de W_1 et l'angle $O_2 W_2 \Omega_8$.

Modèle A5.

Les considérations relatives aux trois autres modèles sont également valables pour le modèle A5 à condition toutefois d'intervenir O_2 et Ω_2 . Avec les atomes les plus proches des molécules d'eau et devant leur être liés par ponts hydrogène (Fig. 39) nous mesurons :

$$\begin{aligned} W_1 W_8 &= 3,1 \text{ \AA} \\ W_1 O_6 &= 3,6 \text{ \AA} \quad W_8 W_1 O_6 = 57^\circ \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} W_2 \Omega_6 &= 3,2 \text{ \AA} \\ W_2 O_8 &= 3,2 \text{ \AA} \quad \Omega_6 W_2 O_8 = 140^\circ \end{aligned}$$

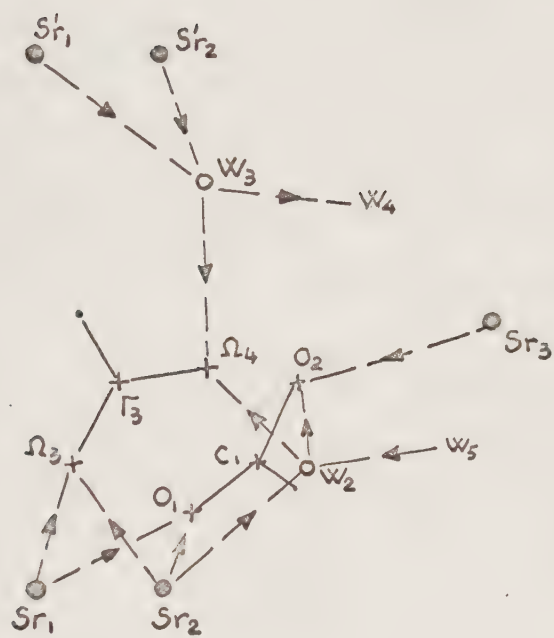


Fig.42

Ce modèle est aussi visiblement à rejeter.

Nous sommes ainsi arrivés à un modèle unique de structure pour le cristal de formiate de strontium dihydraté avec localisation de tous les atomes, y compris les hydrogènes des molécules d'eau (Fig. 42a). Notre modèle est assez proche de celui d'OSAKI (13) - plus précisément d'une structure énantiomorphe de celle d'OSAKI - (Fig. 43)-du moins au point de vue de l'organisation générale, c'est-à-dire en ce qui concerne

- les relations de coordination,
- les positions moyennes des ions formiates,
- les positions des oxygènes des molécules d'eau.

Dans le tableau XVI nous comparons les coordonnées atomiques de notre modèle à celles proposées par OSAKI (ramenées à une origine commune). La moitié de ces coordonnées coïncident à mieux de 1/100 de maille. Pour les atomes C_1 , O_1 , N_1 et W_2 nos déterminations sont en très bon accord. Les écarts les plus importants portent sur Γ_1 (Y), O_2 (X), W_1 (X) et N_2 (X, Y et Z).

La différence fondamentale entre notre modèle et celui d'OSAKI réside dans l'orientation de l'ion $\Gamma_1 \Gamma_1 N_1 N_2$

En effet suivant le résultat d'OSAKI nous devrions observer pour les vibrations incidentes parallèles à C (ou Z) un rayon restant de l'ordre de 15 % vers 1385 cm^{-1} et un de 20 % vers 1600 cm^{-1} ce qui n'est absolument pas le cas.

T A B L E A U XVI

	X			Y			Z		
	nous	Osaki	écart	nous	Osaki	écart	nous	Osaki	écart
Γ_1	0,856	0,858	0,002	0,190	0,262	0,072	0,590	0,583	0,007
Ω_1	0,014	0,022	0,008	0,236	0,255	0,019	0,552	0,550	0,002
Ω_2	0,835	0,753	0,082	0,133	0,187	0,054	0,552	0,628	0,076
C_1	0,486	0,480	0,006	0,425	0,436	0,011	0,722	0,723	0,001
O_1	0,390	0,388	0,002	0,350	0,366	0,016	0,652	0,647	0,005
O_2	0,634	0,561	0,073	0,462	0,509	0,047	0,652	0,644	0,008
W_1	0,480	0,411	0,069	0,133	0,158	0,025	0,455	0,469	0,014
W_2	0,480	0,525	0,045	0,470	0,471	0,001	0,315	0,259	0,056

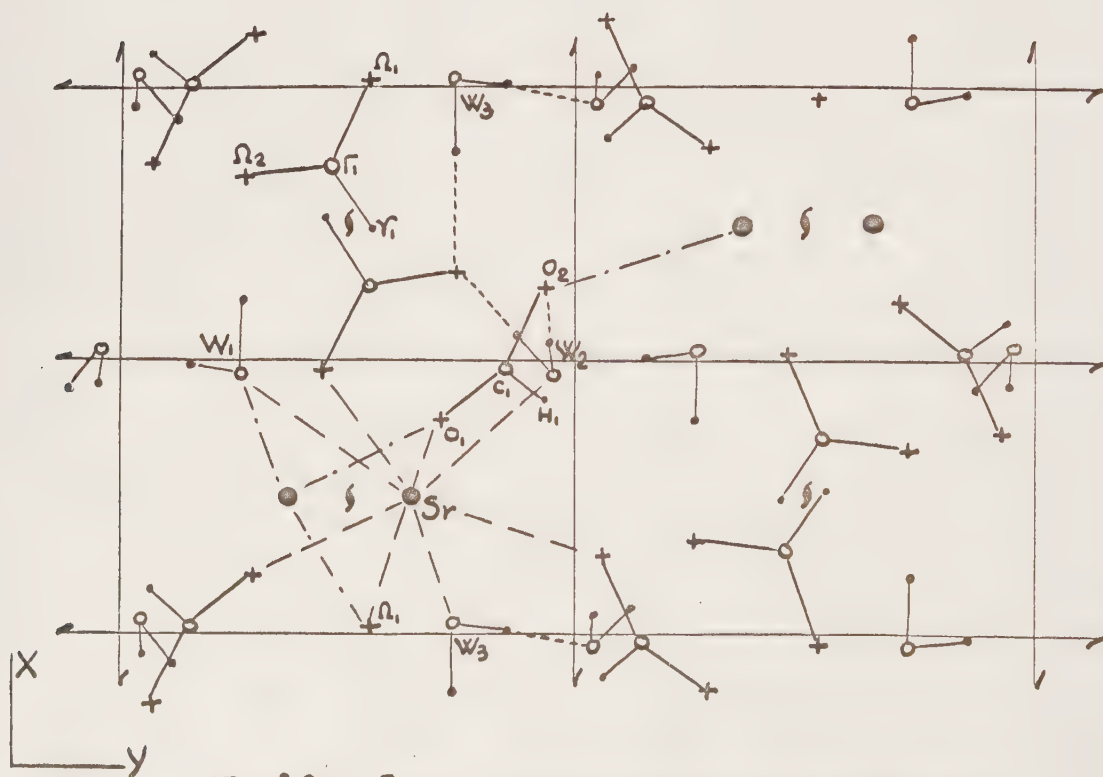
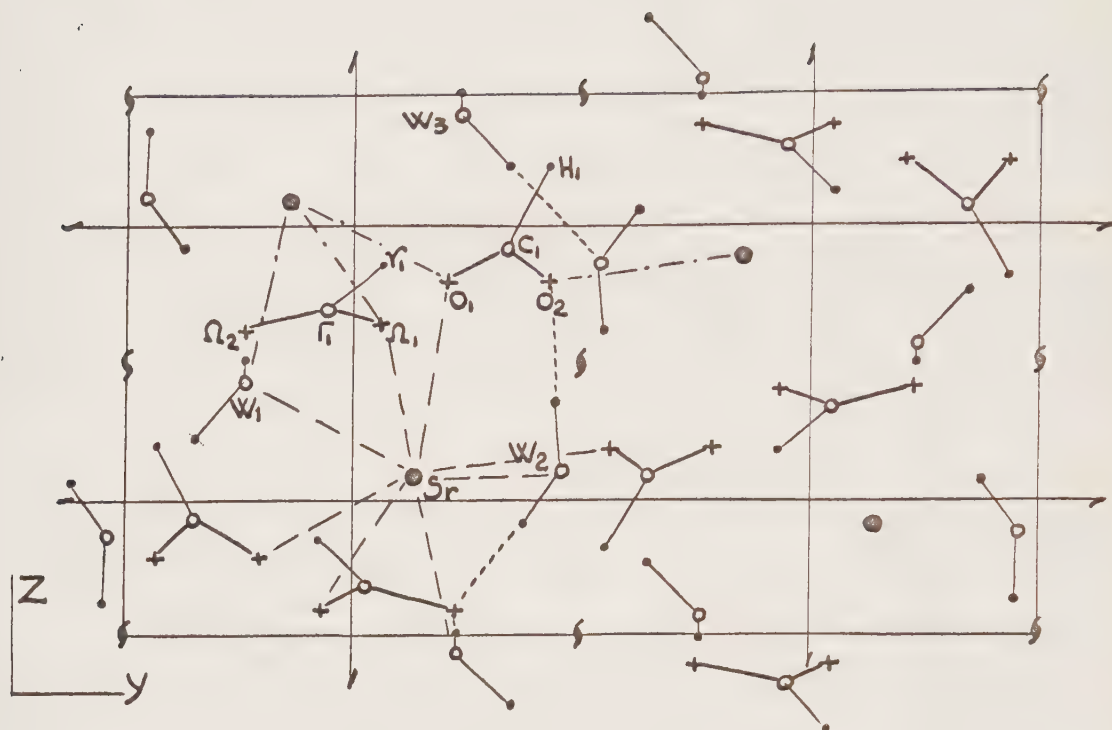


Fig.42a. Structure cristalline de $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

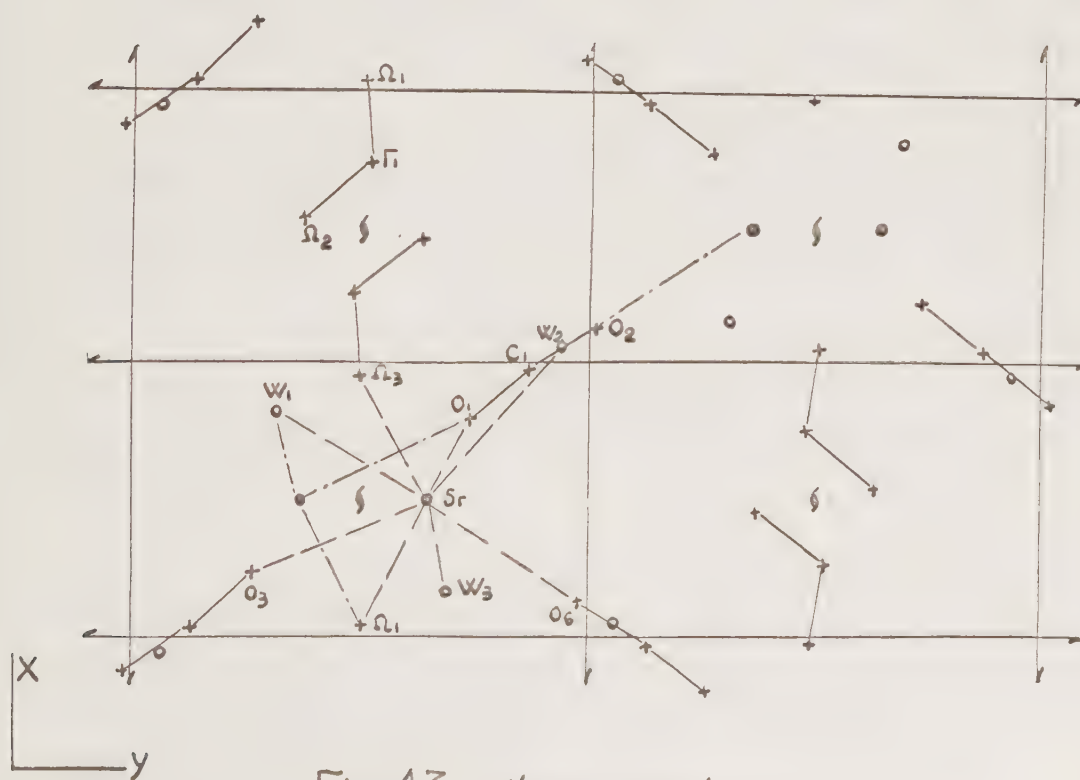
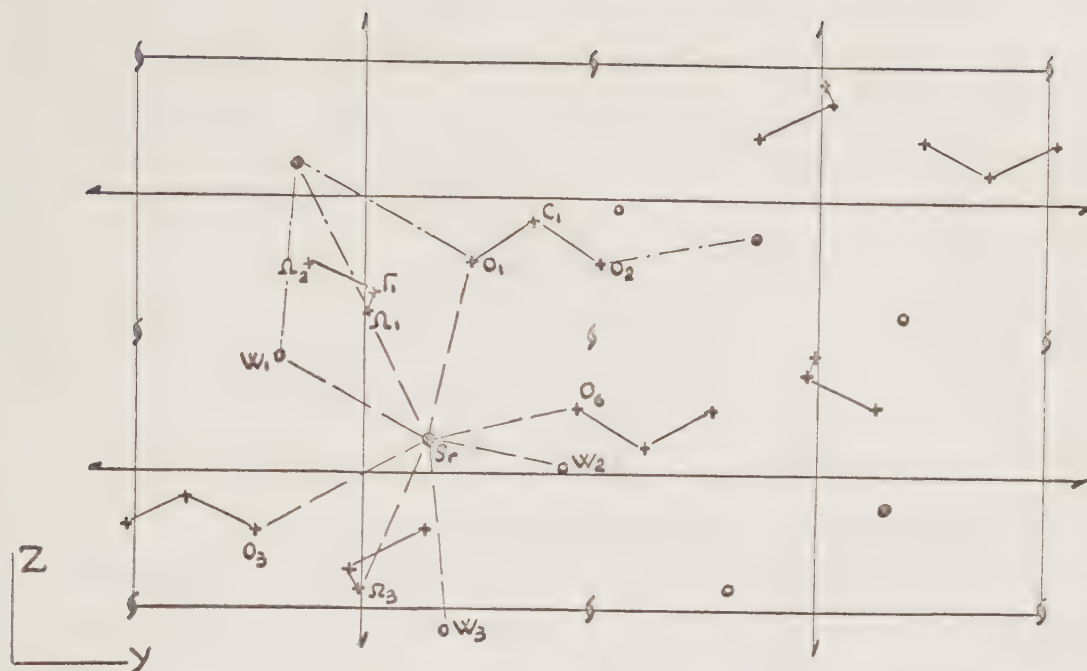


Fig.43 - d'après OSAKI [13]

C O N C L U S I O N

Au cours de l'étude spectroscopique d'un nombre important de formiates nous avons constaté l'individualité très nette des ions HCOO^- . Dans les spectres du formiate de strontium dihydraté nous avons pu séparer presque toutes les vibrations fondamentales et donner sans ambiguïté une attribution aux multiples vibrations de la région $1340 - 1390 \text{ cm}^{-1}$.

L'étude à très basse température, que nous avons abordée, a mis en évidence la complexité des modifications des spectres en fonction de la température.

Dans la deuxième partie nous avons établi définitivement la non identité entre les formules de dispersion de KETTELER-HELMHOLTZ et de LORENTZ pour plusieurs oscillateurs non amortis.

Nous avons mis au point une méthode de calcul itérative permettant le calcul des paramètres caractéristiques des oscillateurs d'une manière logique et beaucoup plus rapide que le traditionnel calcul par tâtonnements.

Nous avons enfin pu construire un modèle unique de structure pour le cristal de formiate de strontium dihydraté. Ce modèle est voisin de la structure déterminée classiquement avec les rayons X par OSAKI mais des différences notables pour les orientations des ions HCOO^- subsistent.

Nos mesures de spectres infrarouges seules ne nous auraient pas permis d'aboutir à un modèle mais associées à quelques résultats obtenus avec les rayons X, notamment la position des atomes lourds, elles apparaissent fort intéressantes pour résoudre ce problème de structure.

A P P E N D I C E

- Programme permettant le calcul de pouvoirs réflecteurs avec une relation de DRUDE-KETTELER-HELMHOLTZ et une relation de LORENTZ.

- Résultats de ces calculs pour la direction c du cristal de $Sr (HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

La feuille des résultats porte

- a) - l'indication des valeurs des paramètres de chaque oscillateur pour les deux cas de formulation :
- ϵ_0 (N O 2) et b_z (B)
 - dans les colonnes 2 et 5 : les fréquences propres U_i et V_i en cm^{-1}
 - " " " 3 et 6 : les forces d'oscillateurs α_i et A_i en $10^5 cm^{-2}$
 - " " " 4 et 7 : les amortissements ϕ_i et F_i en cm^{-1}
- b) - un tableau où l'on peut lire

- dans la colonne 1 : la fréquence ν en cm^{-1}
- 2 : l'indice de réfraction calculé avec une relation DRUDE
- 3 : l'indice d'extinction " " "
- 4 : le pouvoir réflecteur R_D " " "
- 5 : l'indice de réfraction calculé avec une relation LORENTZ
- 6 : l'indice d'extinction " " "
- 7 : le pouvoir réflecteur R_L " " "
- 8 : l'écart relatif $(R_L - R_D)/R_L$
- 9 : l'écart absolu $(R_L - R_D)$


```

      DIMENSION UD(30),AD(30),FD(30),CD(30),UL(30),AL(30),FL(30),CL(30)
1  READ (1,50)IMAX
      READ (1,52)EZ
      DO 80 I=1,IMAX
80  READ (1,51)UD(I)
      DO 81 I=1,IMAX
81  READ (1,52)AD(I)
      DO 82 I=1,IMAX
82  READ (1,53)FD(I)
      READ (1,54)B
      DO 83 I=1,IMAX
83  READ (1,51)UL(I)
      DO 84 I=1,IMAX
84  READ (1,52)AL(I)
      DO 85 I=1,IMAX
85  READ (1,53)FL(I)
      D=1.+B*(EZ-1.)
      WRITE (3,45)
      WRITE (3,60)
      WRITE (3,55)
      WRITE (3,60)
      WRITE (3,60)
      WRITE (3,56)EZ,B
      WRITE (3,60)
      WRITE (3,57)
      WRITE (3,59)
      WRITE (3,60)
      DO 7 I=1,IMAX
7  WRITE (3,58)I,UD(I),AD(I),FD(I),UL(I),AL(I),FL(I)
      WRITE (3,60)
      WRITE (3,70)
      WRITE (3,71)
8  WRITE (3,60)
      READ (1,51)VIN,VP,VFI
      IF(VIN-C.)1,1,10
10  V=VIN
9  W=V**2
      E=EZ
      EB=C.
      EL=C.
      EM=C.
      I=1
11  CD(I)=100000.*AD(I)/((UD(I)**2-W)**2+(V*FD(I))**2)
      E=E+CD(I)*(UD(I)**2-W)
      EB=EB+V*CD(I)*FD(I)
      I=I+1
      IF(I-IMAX)11,11,12
12  HN2=(E+SQR T(E**2+EB**2))/2.
      HK2=HN2-E
      HN=SQR T(HN2)
      HK=SQR T(HK2)
      RD=(HK2+(HN-1.)**2)/(HK2+(HN+1.)**2)
      I=1
13  CL(I)=100000.*AL(I)/((UL(I)**2-W)**2+(V*FL(I))**2)

```


[illegible]

// EXEC

PROG.VIERNE CALC.DSCILL.MODIFIE JUIN 67

CALCUL OSCILLATEURS DRUDE ET LORENTZ A B C

NO2 = 2.250 B = 0.400

PARAMETRES DRUDE			PARAMETRES LORENTZ			
V	A	F	V	A	F	
1	249.0	0.450	30.0	271.0	0.152	30.0
2	647.0	0.200	20.0	651.0	0.054	20.0
3	719.0	0.750	21.0	731.0	0.263	21.0
4	756.0	0.050	11.0	758.0	0.039	11.0
5	851.0	0.780	40.0	864.0	0.418	40.0
6	1363.0	0.580	4.1	1368.7	0.267	4.1
7	1570.0	0.130	17.5	1571.0	0.060	17.5
8	2730.0	0.080	20.0	2730.0	0.030	20.0
9	2850.0	0.300	10.0	2851.0	0.116	10.0
10	3140.0	4.700	110.0	3160.0	1.980	110.0
11	3260.0	0.600	135.0	3263.0	0.355	135.0
12	3310.0	0.800	100.0	3313.0	0.455	100.0

RESULTATS DRUDE				RESULTATS LORENTZ			ECARTS	
V	N	K	R	N	K	R	RELAT.	ABSOLUS
250.0	2.09	1.43	0.279	2.21	1.29	0.262	-0.065	-0.017
260.0	1.38	1.39	0.272	1.51	1.39	0.267	-0.019	-0.005
270.0	1.01	0.98	0.193	1.07	1.03	0.199	0.027	0.005
280.0	0.94	0.59	0.086	0.97	0.63	0.092	0.073	0.007
290.0	1.03	0.34	0.027	1.04	0.35	0.030	0.086	0.003
300.0	1.14	0.21	0.014	1.15	0.21	0.015	0.063	0.001
310.0	1.23	0.14	0.015	1.24	0.14	0.015	0.044	0.001
320.0	1.30	0.10	0.019	1.31	0.10	0.020	0.035	0.001
330.0	1.35	0.07	0.023	1.36	0.08	0.024	0.030	0.001
340.0	1.39	0.06	0.028	1.40	0.06	0.028	0.027	0.001
360.0	1.45	0.04	0.034	1.46	0.04	0.035	0.021	0.001
380.0	1.50	0.03	0.040	1.50	0.03	0.040	0.018	0.001
400.0	1.53	0.02	0.044	1.54	0.02	0.045	0.015	0.001
420.0	1.56	0.02	0.048	1.56	0.02	0.048	0.013	0.001
440.0	1.58	0.02	0.051	1.59	0.02	0.051	0.012	0.001
460.0	1.60	0.01	0.054	1.61	0.01	0.054	0.010	0.001
480.0	1.62	0.01	0.056	1.63	0.01	0.057	0.010	0.001
500.0	1.64	0.01	0.059	1.65	0.01	0.060	0.009	0.001
520.0	1.66	0.01	0.062	1.67	0.01	0.063	0.008	0.001
540.0	1.69	0.02	0.066	1.69	0.02	0.066	0.008	0.001
560.0	1.72	0.02	0.070	1.72	0.02	0.070	0.007	0.001
580.0	1.75	0.02	0.075	1.76	0.03	0.075	0.007	0.001

600.0	1.80	0.04	0.082	1.81	0.04	0.083	0.006	0.000
605.0	1.82	0.04	0.085	1.82	0.04	0.085	0.006	0.000
610.0	1.84	0.05	0.088	1.84	0.05	0.088	0.005	0.000
615.0	1.86	0.06	0.091	1.86	0.06	0.091	0.005	0.000
620.0	1.89	0.07	0.095	1.89	0.07	0.095	0.004	0.000
625.0	1.92	0.09	0.100	1.92	0.09	0.100	0.003	0.000
630.0	1.95	0.13	0.106	1.96	0.13	0.106	0.002	0.000
635.0	1.99	0.19	0.113	1.99	0.18	0.113	0.002	0.000
640.0	2.00	0.29	0.120	2.01	0.28	0.121	0.006	0.001
645.0	1.93	0.42	0.119	1.96	0.41	0.122	0.023	0.003
650.0	1.76	0.44	0.098	1.78	0.46	0.104	0.052	0.005
655.0	1.66	0.33	0.075	1.66	0.36	0.079	0.041	0.003
660.0	1.66	0.23	0.069	1.66	0.25	0.069	0.009	0.001
665.0	1.71	0.17	0.072	1.70	0.18	0.072	-0.003	-0.000
670.0	1.76	0.14	0.078	1.76	0.15	0.078	-0.003	-0.000
675.0	1.81	0.13	0.085	1.81	0.14	0.085	-0.001	-0.000
680.0	1.87	0.14	0.093	1.87	0.14	0.093	0.001	0.000
685.0	1.92	0.15	0.102	1.93	0.16	0.103	0.003	0.000
690.0	1.99	0.18	0.113	1.99	0.18	0.113	0.005	0.001
695.0	2.06	0.22	0.125	2.07	0.23	0.126	0.007	0.001
700.0	2.15	0.30	0.141	2.15	0.31	0.142	0.009	0.001
705.0	2.24	0.42	0.161	2.25	0.44	0.163	0.011	0.002
710.0	2.32	0.64	0.188	2.31	0.67	0.191	0.013	0.002
715.0	2.27	0.98	0.221	2.24	1.02	0.224	0.012	0.003
720.0	1.94	1.30	0.248	1.89	1.31	0.249	0.005	0.001
725.0	1.47	1.30	0.246	1.43	1.29	0.244	-0.009	-0.002
730.0	1.15	1.07	0.202	1.13	1.05	0.197	-0.027	-0.005
735.0	1.03	0.79	0.131	1.02	0.76	0.125	-0.048	-0.006
740.0	1.05	0.55	0.067	1.05	0.53	0.064	-0.049	-0.003
745.0	1.14	0.40	0.038	1.14	0.40	0.038	-0.012	-0.000
750.0	1.25	0.36	0.037	1.25	0.36	0.036	-0.005	-0.000
755.0	1.28	0.42	0.048	1.28	0.42	0.047	-0.008	-0.000
760.0	1.16	0.35	0.031	1.15	0.36	0.032	0.032	0.001
765.0	1.20	0.22	0.019	1.18	0.22	0.017	-0.121	-0.002
770.0	1.27	0.17	0.020	1.26	0.15	0.018	-0.096	-0.002
775.0	1.33	0.14	0.024	1.33	0.13	0.023	-0.050	-0.001
780.0	1.38	0.13	0.028	1.38	0.12	0.028	-0.026	-0.001
780.0	1.38	0.13	0.028	1.38	0.12	0.028	-0.026	-0.001
790.0	1.46	0.12	0.038	1.47	0.11	0.038	-0.005	-0.000
800.0	1.54	0.13	0.047	1.54	0.12	0.048	0.002	0.000
810.0	1.61	0.16	0.058	1.61	0.15	0.058	0.007	0.000
820.0	1.68	0.22	0.071	1.69	0.22	0.071	0.010	0.001
830.0	1.74	0.33	0.087	1.75	0.33	0.088	0.012	0.001
840.0	1.75	0.52	0.106	1.76	0.52	0.108	0.013	0.001
850.0	1.58	0.74	0.122	1.59	0.74	0.123	0.009	0.001
860.0	1.27	0.76	0.113	1.27	0.76	0.113	-0.002	-0.000
870.0	1.06	0.57	0.073	1.07	0.57	0.072	-0.011	-0.001
880.0	1.02	0.37	0.033	1.03	0.37	0.033	-0.005	-0.000
890.0	1.06	0.23	0.014	1.07	0.24	0.014	0.019	0.000
900.0	1.12	0.16	0.008	1.12	0.16	0.009	0.037	0.000
910.0	1.17	0.11	0.008	1.17	0.11	0.009	0.031	0.000
920.0	1.21	0.08	0.010	1.21	0.08	0.010	0.020	0.000
930.0	1.24	0.06	0.012	1.24	0.06	0.013	0.013	0.000

940.0	1.27	C.C5	0.015	1.27	0.05	0.015	0.009	0.000
960.0	1.31	C.C3	C.C18	1.31	0.04	0.019	0.004	0.000
980.0	1.34	C.C2	C.C22	1.34	0.03	0.022	0.003	0.000
1000.0	1.37	C.C2	C.C24	1.37	0.02	0.024	0.002	0.000
1020.0	1.39	C.C1	C.C27	1.39	0.02	0.027	0.001	0.000
1040.0	1.41	C.C1	C.C28	1.41	0.01	0.028	0.001	0.000
1060.0	1.42	C.C1	C.C30	1.42	0.01	0.030	0.001	0.000
1080.0	1.43	C.C1	C.C32	1.43	0.01	0.032	0.001	0.000
1100.0	1.44	C.C1	C.C33	1.44	0.01	0.033	0.001	0.000
1120.0	1.45	C.C1	C.C34	1.45	0.01	0.034	0.001	0.000
1140.0	1.46	C.C1	0.035	1.46	0.01	0.036	0.001	0.000
1160.0	1.47	C.C1	0.037	1.47	0.01	0.037	0.001	0.000
1180.0	1.48	C.C0	C.C38	1.48	0.01	0.038	0.001	0.000
1200.0	1.49	C.C0	0.039	1.49	0.00	0.039	0.001	0.000
1220.0	1.50	C.C0	C.C41	1.50	0.00	0.041	0.001	0.000
1240.0	1.52	C.C0	C.C42	1.52	0.00	0.042	0.001	0.000
1260.0	1.53	C.C0	C.C44	1.53	0.00	0.044	0.001	0.000
1280.0	1.55	C.C0	C.C47	1.55	0.01	0.047	0.001	0.000
1300.0	1.58	C.C1	C.C51	1.58	0.01	0.051	0.001	0.000
1320.0	1.63	C.C1	C.C58	1.63	0.01	0.058	0.001	0.000
1340.0	1.76	C.C3	C.C76	1.76	0.03	0.076	0.003	0.000
1350.0	1.95	C.C7	C.C104	1.95	0.07	0.104	0.004	0.000
1351.0	1.98	C.C8	0.109	1.98	0.08	0.109	0.005	0.001
1352.0	2.02	C.C9	C.C114	2.02	0.09	0.115	0.005	0.001
1353.0	2.06	C.C10	C.C121	2.06	0.11	0.122	0.005	0.001
1354.0	2.11	C.C12	C.C129	2.11	0.13	0.129	0.006	0.001
1355.0	2.17	C.C15	C.C138	2.17	0.15	0.139	0.006	0.001
1356.0	2.24	C.C18	C.C149	2.25	0.19	0.150	0.007	0.001
1357.0	2.33	C.C23	C.C163	2.34	0.24	0.165	0.008	0.001
1358.0	2.43	C.C31	C.C181	2.44	0.32	0.183	0.009	0.002
1359.0	2.57	C.C42	C.C204	2.58	0.44	0.206	0.010	0.002
1360.0	2.72	C.C61	C.C234	2.73	0.63	0.237	0.011	0.003
1361.0	2.87	C.C93	C.C275	2.87	0.96	0.279	0.013	0.004
1362.0	2.89	1.45	C.C330	2.88	1.50	0.334	0.013	0.004
1363.0	2.53	2.05	C.C393	2.48	2.09	0.397	0.011	0.004
1364.0	1.83	2.29	C.C448	1.78	2.29	0.451	0.007	0.003
1365.0	1.25	2.13	C.C480	1.21	2.11	0.482	0.004	0.002
1366.0	0.89	1.85	C.C491	0.87	1.83	0.492	0.002	0.001
1367.0	0.69	1.58	C.C485	0.67	1.56	0.486	0.001	0.000
1368.0	0.56	1.33	0.464	0.56	1.31	0.464	0.000	0.000
1369.0	0.49	1.11	C.C428	0.49	1.09	0.428	-0.001	-0.000
1370.0	0.46	C.C90	C.C376	0.45	0.89	0.375	-0.002	-0.001
1371.0	0.45	C.C71	C.C306	0.45	C.C70	0.305	-0.006	-0.002
1372.0	0.49	C.C53	C.C221	0.48	0.52	0.218	-0.012	-0.003
1373.0	0.55	C.C39	C.C137	0.55	0.38	0.134	-0.021	-0.003
1374.0	0.64	C.C28	C.C076	0.64	0.27	0.074	-0.028	-0.002
1375.0	0.72	C.C21	C.C041	0.72	0.20	0.039	-0.031	-0.001
1376.0	0.79	C.C16	C.C022	0.79	0.16	0.021	-0.034	-0.001
1377.0	0.85	C.C13	C.C011	0.86	0.13	0.011	-0.038	-0.000
1378.0	0.91	C.C11	C.C006	0.91	0.11	0.006	-0.045	-0.000
1379.0	0.95	C.C09	C.C003	0.95	0.09	0.003	-0.056	-0.000
1380.0	0.99	C.C08	C.C002	0.99	0.08	0.002	-0.064	-0.000
1381.0	1.02	C.C07	C.C001	1.02	0.07	0.001	-0.053	-0.000

1382.0	1.05	C.06	C.001	1.05	0.06	0.001	-0.031	-0.000
1383.0	1.07	C.05	C.002	1.07	0.05	0.002	-0.015	-0.000
1384.0	1.10	C.05	C.003	1.10	0.05	0.003	-0.008	-0.000
1385.0	1.12	C.04	C.003	1.12	0.04	0.003	-0.005	-0.000
1386.0	1.13	C.04	C.004	1.13	0.04	0.004	-0.003	-0.000
1387.0	1.15	C.04	C.005	1.15	0.03	0.005	-0.002	-0.000
1388.0	1.17	C.03	C.006	1.17	0.03	0.006	-0.002	-0.000
1389.0	1.18	C.03	C.007	1.18	0.03	0.007	-0.002	-0.000
1390.0	1.19	C.03	C.008	1.19	0.03	0.008	-0.001	-0.000
1400.0	1.28	C.02	C.015	1.28	0.01	0.015	-0.001	-0.000
1410.0	1.33	C.01	C.020	1.33	0.01	0.020	-0.001	-0.000
1420.0	1.36	C.01	C.023	1.36	0.01	0.023	-0.001	-0.000
1430.0	1.38	C.01	C.026	1.38	0.01	0.026	-0.001	-0.000
1440.0	1.40	C.01	C.028	1.40	C.01	0.027	-0.001	-0.000
1450.0	1.41	C.00	C.029	1.41	0.00	0.029	-0.001	-0.000
1460.0	1.42	C.00	C.030	1.42	0.00	0.030	-0.001	-0.000
1470.0	1.43	C.00	C.031	1.43	0.00	0.031	-0.001	-0.000
1480.0	1.44	C.00	C.033	1.44	0.00	0.032	-0.001	-0.000
1490.0	1.45	C.00	C.033	1.45	0.00	0.033	-0.001	-0.000
1500.0	1.46	C.00	C.034	1.45	0.00	0.034	-0.002	-0.000
1510.0	1.46	C.01	C.035	1.46	0.01	0.035	-0.002	-0.000
1520.0	1.47	C.01	C.036	1.47	0.01	0.036	-0.002	-0.000
1530.0	1.48	C.01	C.038	1.48	0.01	0.038	-0.003	-0.000
1540.0	1.49	C.01	C.039	1.49	0.01	0.039	-0.003	-0.000
1545.0	1.50	C.02	C.040	1.50	0.02	0.040	-0.004	-0.000
1550.0	1.51	C.03	C.042	1.51	0.03	0.042	-0.004	-0.000
1555.0	1.52	C.04	C.043	1.52	0.04	0.043	-0.005	-0.000
1560.0	1.54	C.07	C.045	1.53	0.07	0.045	-0.006	-0.000
1565.0	1.53	C.12	C.046	1.53	0.12	0.046	-0.009	-0.000
1570.0	1.47	C.16	C.040	1.47	0.16	0.040	-0.012	-0.000
1575.0	1.39	C.13	C.030	1.40	0.12	0.030	-0.004	-0.000
1580.0	1.38	C.08	C.027	1.38	0.07	0.027	0.007	0.000
1585.0	1.39	C.05	C.027	1.39	0.04	0.027	0.009	0.000
1590.0	1.40	C.03	C.028	1.41	C.03	0.029	0.008	0.000
1595.0	1.41	C.02	C.029	1.42	C.02	0.030	0.007	0.000
1600.0	1.42	C.01	C.030	1.42	0.01	0.031	0.006	0.000
1605.0	1.43	C.01	C.031	1.43	0.01	0.031	0.005	0.000
1610.0	1.43	C.01	C.032	1.43	0.01	0.032	0.004	0.000
1615.0	1.44	C.01	C.032	1.44	0.01	0.032	0.004	0.000
1620.0	1.44	C.01	C.033	1.44	0.01	0.033	0.003	0.000
1625.0	1.45	C.01	C.033	1.45	0.01	0.033	0.003	0.000
1630.0	1.45	C.01	C.033	1.45	0.00	0.034	0.003	0.000
1635.0	1.45	C.00	C.034	1.45	0.00	0.034	0.003	0.000
1640.0	1.45	C.00	C.034	1.45	0.00	0.034	0.003	0.000
1645.0	1.45	C.00	C.034	1.46	0.00	0.034	0.002	0.000
1650.0	1.46	C.00	C.035	1.46	0.00	0.035	0.002	0.000
1700.0	1.47	C.00	C.036	1.47	0.00	0.036	0.001	0.000
1750.0	1.48	C.00	C.037	1.48	0.00	0.037	0.001	0.000
1800.0	1.49	C.00	C.038	1.49	0.00	0.038	0.001	0.000
1850.0	1.49	C.00	C.039	1.49	0.00	0.039	0.001	0.000
1900.0	1.50	C.00	C.039	1.50	0.00	0.039	0.001	0.000

1950.0	1.50	C.00	C.040	1.50	0.00	0.040	0.001	0.000
2000.0	1.50	C.00	C.040	1.50	0.00	0.040	0.001	0.000
2050.0	1.51	0.00	C.041	1.51	0.00	0.041	0.001	0.000
2100.0	1.51	C.00	C.041	1.51	0.00	0.041	0.001	0.000
2150.0	1.51	C.00	C.042	1.51	0.00	0.042	0.001	0.000
2200.0	1.52	C.00	C.042	1.52	0.00	0.042	0.001	0.000
2250.0	1.52	C.00	C.043	1.52	0.00	0.043	0.001	0.000
2300.0	1.52	C.00	0.043	1.52	0.00	0.043	0.001	0.000
2350.0	1.53	C.00	C.044	1.53	0.00	0.044	0.001	0.000
2400.0	1.53	C.00	C.044	1.53	0.00	0.044	0.001	0.000
2450.0	1.54	C.00	C.045	1.54	0.00	0.045	0.001	0.000
2500.0	1.54	C.00	0.045	1.54	0.00	0.045	0.001	0.000
2550.0	1.55	C.00	0.046	1.55	0.00	0.046	0.001	0.000
2600.0	1.55	C.01	C.047	1.56	0.01	0.047	0.001	0.000

2650.0	1.56	0.01	0.048	1.56	0.01	0.049	0.001	0.000
2660.0	1.57	C.01	0.049	1.57	0.01	0.049	0.000	0.000
2670.0	1.57	C.01	0.049	1.57	0.01	0.049	0.000	0.000
2680.0	1.57	C.01	0.050	1.57	0.01	0.050	0.000	0.000
2690.0	1.58	C.01	0.050	1.58	0.01	0.050	0.000	0.000
2700.0	1.58	C.01	0.051	1.58	0.01	0.051	-0.000	-0.000
2710.0	1.59	C.02	0.052	1.59	0.02	0.052	-0.001	-0.000
2720.0	1.60	C.03	0.053	1.60	0.03	0.053	-0.002	-0.000
2730.0	1.58	C.06	C.051	1.58	0.05	0.050	-0.005	-0.000
2740.0	1.56	0.03	C.047	1.56	0.03	0.048	0.003	0.000
2750.0	1.56	C.02	0.048	1.57	C.02	0.049	0.004	0.000
2760.0	1.57	C.02	0.049	1.57	0.02	0.050	0.004	0.000
2770.0	1.58	C.01	C.050	1.58	C.02	0.051	0.003	0.000
2780.0	1.59	C.01	0.051	1.59	0.02	0.052	0.003	0.000
2790.0	1.59	C.02	C.052	1.59	0.02	0.053	0.003	0.000
2800.0	1.60	C.02	C.054	1.60	0.02	0.054	0.003	0.000
2810.0	1.61	C.02	C.055	1.61	0.02	0.055	0.003	0.000
2820.0	1.63	C.02	C.057	1.63	0.02	0.057	0.003	0.000
2830.0	1.66	0.03	C.061	1.66	0.04	0.061	0.003	0.000
2840.0	1.71	C.08	C.070	1.71	C.08	0.070	0.005	0.000
2850.0	1.62	0.34	0.072	1.59	0.34	0.069	-0.044	-0.003
2860.0	1.45	C.09	C.035	1.45	0.09	0.035	0.001	0.000
2870.0	1.51	C.04	0.042	1.51	C.04	0.042	0.004	0.000
2880.0	1.54	0.03	0.045	1.54	0.03	0.046	0.004	0.000
2890.0	1.56	C.03	0.048	1.56	C.03	0.048	0.003	0.000
2900.0	1.57	C.03	0.049	1.57	C.03	0.050	0.003	0.000

2920.0	1.59	C.03	0.052	1.59	0.03	0.052	0.003	0.000
2940.0	1.60	C.03	0.054	1.61	0.03	0.054	0.003	0.000
2960.0	1.62	0.04	C.056	1.62	0.04	0.056	0.003	0.000
2980.0	1.63	C.05	0.058	1.64	0.05	0.059	0.003	0.000
3000.0	1.65	C.06	C.061	1.65	C.06	0.061	0.003	0.000
3020.0	1.67	C.08	C.064	1.67	C.08	0.064	0.004	0.000
3040.0	1.69	C.10	C.068	1.70	0.10	0.068	0.004	0.000
3060.0	1.72	C.14	C.072	1.72	C.14	0.072	0.004	0.000
3080.0	1.74	C.19	0.077	1.74	0.19	0.077	0.005	0.000
3100.0	1.74	C.27	C.082	1.74	C.27	0.082	0.006	0.001
3120.0	1.70	C.37	0.084	1.70	C.37	0.085	0.008	0.001
3140.0	1.59	C.45	C.079	1.59	0.45	0.080	0.012	0.001

3160.0	1.45	0.44	0.063	1.45	0.44	0.064	0.016	0.001
3180.0	1.36	0.36	0.045	1.35	0.36	0.046	0.013	0.001
3200.0	1.33	0.28	0.034	1.33	0.28	0.034	0.003	0.000
3220.0	1.34	0.22	0.030	1.34	0.22	0.030	-0.006	-0.000
3240.0	1.35	0.19	0.029	1.35	0.20	0.029	-0.011	-0.000
3260.0	1.36	0.18	0.029	1.36	0.18	0.029	-0.016	-0.000
3280.0	1.36	0.18	0.029	1.36	0.18	0.028	-0.026	-0.001
3300.0	1.35	0.18	0.028	1.34	0.17	0.027	-0.035	-0.001
3320.0	1.32	0.16	0.024	1.32	0.15	0.023	-0.033	-0.001
3340.0	1.31	0.13	0.021	1.31	0.12	0.021	-0.016	-0.000
3360.0	1.32	0.09	0.020	1.32	0.09	0.020	-0.002	-0.000
3380.0	1.33	0.07	0.021	1.33	0.07	0.021	0.004	0.000
3400.0	1.34	0.05	0.022	1.34	0.05	0.022	0.005	0.000

IJT219I

B I B L I O G R A P H I E

- 1 VIERNE R. , Diplôme d'Etudes Supérieures - Montpellier 1957
- 2 PASTEUR L. , Compt. Rend. 31-482-1850
- 3 PASTEUR L. , Ann. Chim. Phys. 31-98-1851
- 4 SCHRAUF , Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 42-131-1860
- 5 GERNEZ D. , Compt. Rend. 66-853-1865
- 6 ALEXATT P. , Bull. Natur. Moscou 3-446-1897
- 7 HANKEL W.C. , Zeits f. Krist. 35-180-1902
- 8 LAUE M.V. , Zeits. f. Krist. 63-312 - 1926
- 9 NITTA I. , Sci. papers Inst. Phys. Chem. Research. Tokyo 9-151-1928
- 10 KIRIYAMA R. , Science Japan 17-239-1947
- 11 KIRIYAMA R. , J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 71-243-1950
- 12 VERGNOUX A.M. , VIERNE R. , Compt. Rend. 244-1629-1957
- 13 OSAKI K. , Ann. Rept. Sci. Works. Fac. Sci. Osaka 6-13-1958
- 14 GALIGNE J.L. , FALGUEIRETTES J. , Compt. Rend. 253-994-1961
- 15 HAUSSUHL , J. Phys. Status Solidi 3-1201-1963
- 16 MAS G. , BOUHET C. , Compt. Rend. Ser AB 264 B-171-1967
- 17 SUGAWARA T. , KAKUDO M. , SAITO Y. , NITTA I. , X-SEN 6-85-1951
- 18 ITOH J. , KUSAKA R. , KIRIYAMA R. , SAITO Y. , Memoirs Inst. Sci. Indust.
Res. Osaka Univ. 14-1-1957
- 19 NITTA I. , OSAKI K. , X-Sen 5-37-1948
- 20 VIERNE R. , à publier
- 21 GEHRTS F. , Ann. Der Phys. 47-1059-1915
- 22 GUPTA J. , Indian J. Phys. 10-199/313/465-1936
- 23 GUPTA J. , " " 11-231/333-1937
- 24 EDSALL J.T. , J. Chem. Phys. 4-1-1936

- 25 HENDRICKS S.B. , JEFFERSON M.E. , J. Chem. Phys. 4-102-1936
- 26 LECOMTE J. , FREYMAN R. , Compt. Rend. 208-1401-1939
- 27 DOUVILLE F. , DUVAL C. , LECOMTE J. , Compt. Rend. 212-697-1941
- 28 DUVAL C. , LECOMTE J. , DOUVILLE F. , Ann. de Phys. 17-5-1942
- 29 MATHIEU J.P. , MASSIGNON D. , Ann. de Phys. 16-5-1941
- 30 NEWMAN R. , J. Chem. Phys. 20-1663-1952
- 31 ITO K. , BERNSTEIN H.J. , Can J. Chem. 34-170-1956
- 32 CHARLTON T.L. , HARVEY K.B. , Can. J. Chem. 44-2717-1966
- 33 GHOSH J.C. , KAR B.C. , J. Phys. Chem. 35-1735-1931
- 34 VENKATESWARAN C.S. , Proc. Indian Acad Sci 2-615-1935
- 35 EDSALL J.T. , J. Chem. Phys. 5-508-1937
- 36 FONTEYNE R. , Natuurw. Tijdschr. Ghent 25-173-1943
- 37 ORVILLE-THOMAS J. , Discuss. Faraday Soc. 9-339-1950
- 38 HARVEY K.B. , MORROW B.A. , SHURVELL H.F. , Can J. Chem. 41-1181-1963
- 39 DONALSON J.D. , KNIFTON J.F. , ROSS S.D. , Spectroch. Acta 20-847-1964
- 40 HAMMAKER R.M. , WALTERS J.P. , Spectroch. Acta 20-1311-1964
- 41 LECOMTE J. , Handbuch der Physik. Flügge 26-244-1958
- 42 SCHUTTE C.J.H. , BUIJS K. , Spectrochem. Acta 20-187-1964
- 43 LECOMTE J. , Le Spectre Infrarouge Paris 1928-p. 194
- 44 LECOMTE J. , J. Chem. Phys. 50-C 53-1953
- 45 ELLIS J.W. , Phys. Rev. 38-693-1931
- 46 WALDRON R.D. , HORNIS D.F. , J. Amer. Chem. Soc. 75-6079-1953
- 47 LECOMTE J. , BOULLE A. , LANG-DUPONT M. , Compt. Rend. 241-1927-1955
- 48 HASS M. , SUTHERLAND G.F.B.M. , Proc. Roy. Soc. London A 236-427-1956
- 49 FUJITA J. , NAKAMOTO K. , KOBAYASHI M. , J. Amer. Chem. Soc. 78-3963-1956
- 50 ROCCHICCIOLI C. , Ann. Chimie 5-1010-1960

- 51 GAMO I. , Bull. Chem. Soc. Japan 34-760-1961
- 52 GAMO I. , Bull. Chem. Soc. Japan 35-1055-1962
- 53 DUPUIS T. , Compt. Rend. 257-405-1963
- 54 NAKAGAWA I. , SHIMANOUCHI T. , Spectrochem. Acta 20-429-1964
- 55 KRISHNAN R.S. , NEELAKANTAN P. , Proc. Indian Acad. Sci A 61-24-1965
- 56 KRISHNAN R.S. , NEELAKANTAN P. , Indian J. Pure Appl. Phys. 3-4-1965
- 57 GRIGOREV A.I. , Zhur. Neorg. Khim. 10-2499-1965
- 58 FERRARO J.R. , WALKER A. , J. Chem. Phys. 45-1278-1965
- 59 PRASK H.J. , BOUTIN H. , J. Chem. Phys. 45-3284-1966
- 60 RUMEAU J.C. , Diplôme d'Etudes Supérieures - Montpellier 1967
- 61 REDLICH O. , Z. Physik Chem. B 28-371-1935
- 62 DUVERNEY R. , J. Phys. Radium 20-66 A-1959
- 63 VERGNOUX A.M. , DELOUPY C. , Rev. Opt. Theor. Instr. 36-20-1957
- 64 DELOUPY C. , VERGNOUX A.M. , ROUQUAYROL F. , Rev. Opt. Theor. Instr.
37-113-1958
- 65 DELOUPY C. , Thèse Montpellier 1961
- 66 MAS G. , Thèse Spécialité Montpellier 1966
- 67 HORNIG D.F. , J. Chem. Phys. 16-1063-1948
- 68 WINSTON H. , HALFORD R.S. , J. Chem. Phys. 17-607-1949
- 69 MATHIEU J.P. , Spectres de Vibrations et symétrie des molécules et des
cristaux - Paris 1945
- 70 LEHMANN W.J. , J. Molec. Spectr. 7-261-1961
- 71 GRIBOV L.A. , Teoriya Intensivnostei v Infrakrasnykh Spektrakh
Mnogoatomykh Molekul. Akad Neuk. Moscow 1963
- 72 BENOIT C. , Thèse Spécialité Montpellier 1965
- 73 CADENE M. , à publier
- 74 HERMITANT H. , Diplôme d'Etudes Supérieures Montpellier 1967
- 75 SCHROEDER R.A. , WEIR C.E. , LIPPINCOTT E.R. , J. Research. N.B.S. 66 A
407-1962

- 76 NAKAMOTO K. , MARGOSHES M. , RUNDLE R.E. , J. Amer. Chem. Soc. 77-6480-1955
- 77 RUNDLE R.E. , PARASOL M. , J. Chem. Phys. 20-1487-1952
- 78 PIMENTEL C.B. , SEDERHOLM C.N. , J. Chem. Phys. 24-639-1956
- 79 LIPPINCOTT E.R. , FINCH J.N. , SCHROEDER R. , Hydrogen Bonding, Pergamon Press 1967-p. 361
- 80 HASS M. , Phys. Rev. 117-1497-1960
- 81 MITSKEVICH , Sov. Phys. Sol. Status 4-2224-1963
- 82 VINCENT-GEISSE J. , LECOMTE J. , J. Phys. Radium 21-794-1960
- 83 AVERY D.G. , Proc. Phys. Soc. London B 65-425-1962
- 84 SIMON I. , J. Opt. Soc. Am. 41-336-1951
- 85 BEATTIE J.R. , CONN G.K.T. , Philosoph. Mag. 46-235-1955
- 86 HUMPHREYS-OWEN S.P.F. , Proc. Phys. Soc. London 77-949-1961
- 87 INGEBOLL L.R. , Astrophys. J. 32-265-1910
- 88 LENHAM A.P. , TREHERNE D.M. , Proc. Phys. Soc. 83-1059-1964
- 89 ROBERTS S. , Phys. Rev. 114-104-1959
- 90 VINCENT-GEISSE J. , LECOMTE J. , J. Appl. Opt. 1-575-1962
- 91 CAMEO-BOSCO M. , Compt. Rend. 248-1642-1959
- 92 ROBINSON T.S. , Proc. Phys. Soc. London B 65-910-1952
- 93 KRONIG R. de L. , J. Opt. Soc. Am. 12-547-1926
- 94 KRAMERS H.A. , Atti Congr. Fis. Como 2-545-1927
- 95 KISLOVSKII L.D. , Optik i Spekt. 2-186-1957
- 96 CAUCHY , Mémoire sur la Dispersion de la lumière , Prague 1935
- 97 CARVALLO E. , Compt. Rend. 116-1189-1893/126-728 et 950-1898
- 98 BRIOT C. , Essais sur la Théor. Math. de la lumière, Paris 1964
- 99 BOUSSINEQ , Compt. Rend. 117-80-1893
- 100 MAXWELL , Camb. Calendar , Math. Trip. Exam. 1869
- 101 MEYER O.E. , Pogg. Ann. 145-80-1893
- 102 SELLMEIER W. , Pogg. Ann. 143-272-1871/147-386 et 525-1872

- 103 DRUDE P. , The theory of Electron. Leipzig 1906
- 104 HELMOLTZ H. Von , Wied. Ann. 48-389-1893
- 105 KETTELER , Wied. Ann. 30-299-1887/49-382-1893
- 106 LORENTZ H.A. , The theory of Electrons , Leipzig 1906
- 107 EWALD P.P. , Thèse , Gottingen 1912
- 108 DUVERNEY R. , Thèse , Montpellier 1963
- 109 HAVELOCK T.H. , Proc. Roy. Soc. London A 80-28-1908
- 110 OSBORN , Phys. Rev. 67-351-1945
- 111 STONER , Philosoph Mag. 36-803-1945
- 112 HERZFELD F.F. , WOLF K.L. , Ann. d. Physik 78-35-1925
- 113 KRISHMAN K.S. , ROY S.K. , Philosoph. Mag. 1-926-1956
- 114 CZERNY M. , Zeits. f. Phys. 65-600-1930
- 115 HAVELOCK T.H. , Proc. Roy. Soc. London A 105-483-1924
- 116 HAAS C. , Spectroch. Acta 8-19-1956
- 117 SPITZER W.C. , KLEIMAN D. , WALSH D. , Phys. Rev. 113-127-1959
- 118 SPITZER W.C. , KLEIMAN D. , Phys. Rev. 121-1324-1961
- 119 MATHIEU J.P. , Nuovo Cimento Suppl. 2-799-1955
- 120 HAAS C. , MATHIEU J.P. , J. Phys. Radium 15-492-1954
- 121 ABELES F. , MATHIEU J.P. , Ann. de Phys. 3-5-1958
- 122 FRÖHLICH H. , The theory of Dielectrics , Oxford 1950
- 123 HAAS C. , HORNIG D.F. , J. Chem. Phys. 26-707-1957
- 124 DOWS D.A. , HOLLENBERG J.L. , Tech. Rep. 3 , Univ. Of Southern California - Los Angeles - March 1960
- 125 HAAS C. , KETELAAR J.A.A. , Phys. Rev. 121-564-1956
- 126 LALAUZE R. , Thèse , Montpellier 1965
- 127 BON A.M. , Compt. Rend. 264 B-1354-1967
- 128 JONES R.N. , SANDORFY C. , The Application of Infrared and Raman Spectroscopy to the elucidation of molecular Structure , WEST W. Chemical application of Spectroscopy - New York Interscience 1956

- 129 LECOMTE J. , Handbüch der Physik Flugge 26-244-1958
- 130 RADHAKRISHNAN T. , RAMACHANDRAN G.N. , Rev. Opt. Theor. Instrum.
32-65-1953
- 131 MATHIEU J.P. , J. Phys. Radium 15-219-1955
- 132 BILZ H. , Phonons in perfect lattices and in lattices with point
imperfections - Edt. R.W.H. STEVENSON 1966-p. 208
- 133 COWLEY R.A. , Advances in Physics 12-421-1963
- 134 BERREMAN D.W. , Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics. Pergamon. New York
p. 397 - 1963
- 135 KAHAN A. , Oscillator Analysis of LiF and MgO reflectivity AFCRL 66-327-1966
- 136 HERZBERG G. , Molecular Spectra and Molecular Structure II ,
Van Nostrand Co. New York 1945
- 137 ZACHARIENSEN W.H. , J. Amer. Chem. Soc. 62-1011-1940
- 138 REES A.L.G. , J. Chem. Phys. 16-995-1948
- 139 NITTA I. , SAITO Y. , X-Sen 5-89-1949
- 140 KIRIYAMA R. , IBAMOTO H. , MATSUO K. , Acta Cryst. 7-482-1954
- 141 OSAKI K. , NAKAI Y. , WATANABE T. , J. Phys. Soc. Japan 19-717-1964
- 142 BUKOWSKA-STRZYZEWSKA M. , Acta Cryst. 19-357-1965
- 143 OKADA K. , KAY M.I. , CROMER D.T. , ALMODOVAR I. , J. Chem. Phys.
44-1648-1966
- 144 PEDERSEN B.F. , Acta Chem. Scand. 18-1635-1964
- 145 " " 19-1815-1965
- 146 MARGOSHES M. , FILLWALK F. , FASSEL V.A. , RUNDLE R.E. , J. Chem. Phys.
22-381-1954
- 147  PAULING L. , The nature of Chemical bond , Cornell Univ. Press. Ithaca
N.Y. 1960
- 148 WYART J. , Bull Soc. Franc. Miner. Crist. 77-653-1954
- 149 VASSAS-DUBUISSON C. , J. Chim. Phys. 50-C 98-1955
- 150 DROUARD E. , Compt. Rend. 240-1700-1955
- 151 Mac GRATH J.W. , SILVIDI A.A. , CARROLL J.C. , J. Chem. Phys.
31-114-1959
- 152 COUTURE-MATHIEU L. , MATHIEU J.P. , Acta Cryst. 5-571-1952

- 153 CABANNES J. , COUTURE L. , MATHIEU J.P. , J. Chim. Phys. 50-C 89-1955
- 154 HASS M. , SUTHERLAND G.B.B.M. , Proc. Royal Soc. London A 236-427-1956
- 155 GALY A. , Compt. Rend. 236-284-1953
- 156 CHAPELLE J. , GALY A. , J. Chim. Phys. 50-C 93-1953
- 157 LAFONT R. , Thèse Montpellier 1959
- 158 Mac GRATH J.W. , SILVIDI A.A. , J. Chem. Phys. 34-322-1961
- 159 PRIMAK W. , KAUFMAN H. , WARD R. , J. Amer. Chem. Soc. 70-2013-1948
- 160 BAERNIGHAUSEN H. , WEIDLEIN J. , Acta Cryst. 22-252-1967
- 161 SMITH H.G. , Acta Cryst. 6-604-1953
- 162 JENSEN A.T. , K. Danske Vidensk. Selsk. 20-5-1942
- 163 DESPHANDE V.T. , Ph. Dr. Thesis , Osmania Univ. 1955
- 164 STERLING C. , Nature 205-588-1965
- 165 ZACHARIENSEN W.H. , Acta Cryst. 1-121-1948
- 166 WILHELMI K.A. , Ark. Kemi , 26-149-1966
- 167 JENSEN A.T. , K. Danske Vidensk. Selsk. 17-9-1940
- 168 BINAS H. , Zeit. f. Chem. 6-193-1966
- 169 SEDLACEK V.P. , DORNBERGER-SCHIFF K. , Acta Cryst. 18-407-1965
- 170 FERRARI A. , BRAIBANTI A. , BIGLIARDI G. , Acta Cryst. 21-681-1966
- 171 BARTL H. , SCHUCKMANN W. , Neues Jahr. Miner. Monat. 1966 p. 253
- 172 PERLOFF A. , BLOCK S. , Acta Cryst. 20-274-1966
- 173 LANDER J.J. - J. Chem. Phys. 17-892-1949

ERRATA

---:---:---

page	7	ligne	22	. Lire :	on arrive à une période	
20	31	"	:	vers 250 cm^{-1}	au lieu de :	vers 210 cm^{-1}
29	16	"	:	$v_{4y} \ v'_{4y}$	"	: $v_{4y} \ v'_{4y}$
31	11	Supprimer :	et 1655			
42	5	Lire :	ϕ_i , exprimé	au lieu de :	ϕ_i , exprimée	
44	3	"	:	ϕ_K	"	: ϕ_H
60	13	"	:	rayon	"	: rayons
66	8	"	:	$(1 - \frac{0,02}{R^{\frac{1}{2}}})$	"	: $(1 (\frac{0,02}{R^{\frac{1}{2}}}))$
66	21	"	:	observée ne peut être qu'une courbe affine		
73	16	"	:	$\vec{N}_1 = (\sqrt{32} \dots$	"	: $\vec{N}_1 = (\sqrt{32} ..$
100	22	"	:	L'angle $W_6 \ W_1 \ \Omega_2$ (ou $W_4 \ W_3 \ \Omega_4$) est égal		
				à 96° .		

5 - Application au calcul des spectres de réflexion du

Sr $(\text{HCOO})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ 64

6 - Constantes optiques η et χ	70
7 - Spectres d'absorption - Moments de transition	71
8 - Théories récentes	74

CHAPITRE III - STRUCTURE CRISTALLINE DU $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1 - Introduction	75
2 - Rappel des travaux antérieurs ;.....	75
3 - Orientation des ions formiates	76
4 - Encombrement dû aux ions formiates	82
5 - Orientation des molécules d'eau	83
6 - Coordination des strontiums	88
7 - Etude des différents cas	91
8 - Recherche des modèles de structure	94
9 - Forces électrostatiques	98

Conclusion	103
------------------	-----

Appendice

Bibliographie

DEUXIEME THESE

" Proposition donnée par la Faculté "

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

A. CASADEVALL

